



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH
GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG

630

Quantitative Analysis with Electron Microprobes and Secondary Ion Mass Spectrometry

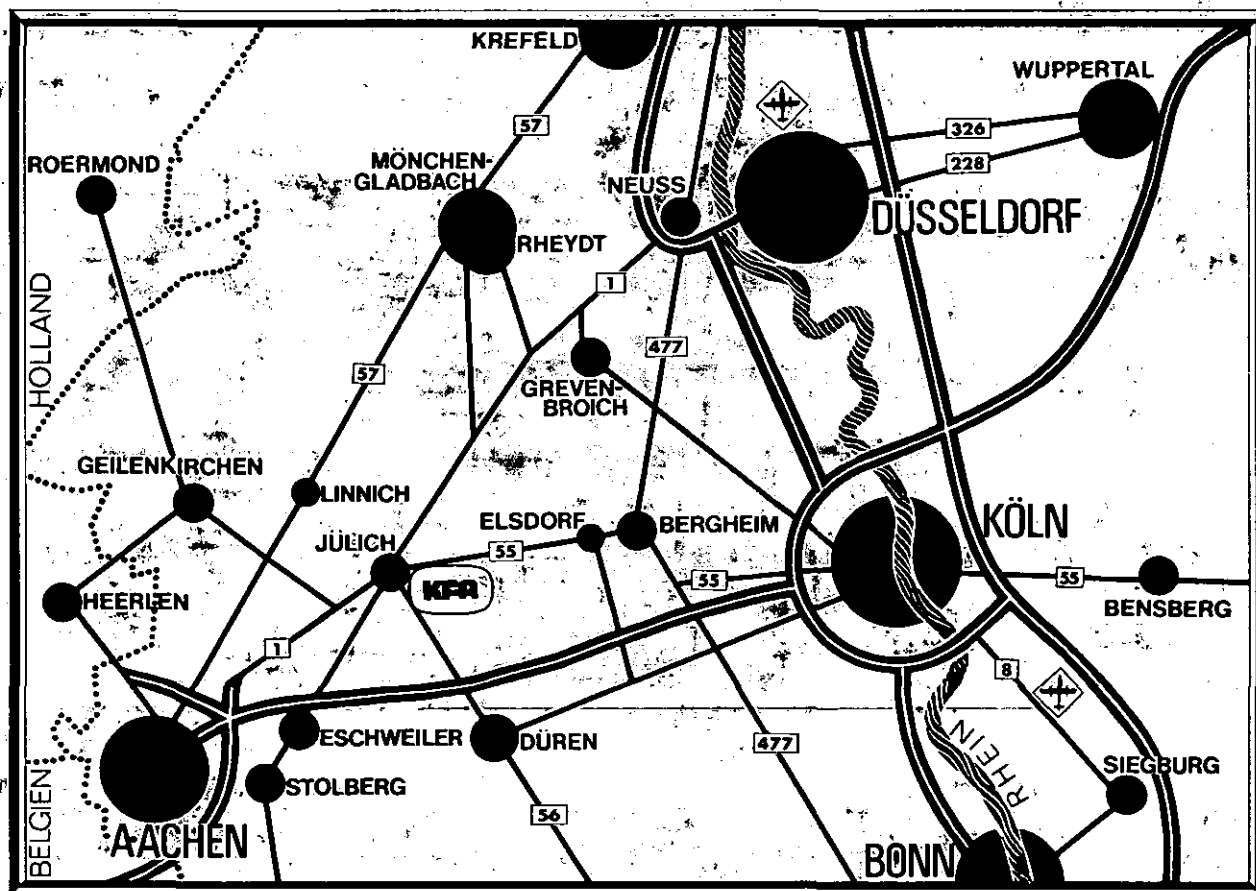
**Meeting held on October 18. - 20. 1972
at the Kernforschungsanlage Jülich, Germany**

**Organized by the
Institut für Technische Physik der Kernforschungsanlage Jülich**

**Edited by
E. Preuss**

**Jül - Conf - 8
März 1973**

Als Manuskript gedruckt



Berichte der Kernforschungsanlage Jül-Conf 8

Part. I

Dok.: Atomic Number - Backscattering Factor
 Electron Probe Microanalysis
 Electron Scattering - Electron Probe Microanalysis
 Light Element - Electron Probe Microanalysis
 Microanalysis - Electron Probe Microanalysis
 Thin Film - Electron Probe Microanalysis
 Trace Analysis - Electron Probe Microanalysis
 X-Ray Absorption - Electron Microanalysis
 X-Ray Emission - Electron Probe Microanalysis
 X-Ray Fluorescence - Electron Probe Microanalysis

Part. II

Complex - Secondary Ion
 Concentration - Distribution
 Ion Emission
 Mass Spectroscopy - Secondary Ion
 Microanalysis - Secondary Ion
 Secondary Emission - Secondary Ion
 Secondary Ion - Microanalysis
 Sputtering - Ion
 Surface - Chemical Analysis
 Thin Film - Microanalysis

Im Tausch zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,
 Jülich, Bundesrepublik Deutschland

Quantitative Analysis with Electron Microprobes and Secondary Ion Mass Spectrometry

**Meeting held on October 18. - 20. 1972
at the Kernforschungsanlage Jülich, Germany**

**Organized by the
Institut für Technische Physik der Kernforschungsanlage Jülich**

**Edited by
E. Preuss**

Preface

Every year there are numerous conferences all over the world with papers about the analysis of solids and their surfaces especially by electron microprobe x-ray analysers or by secondary ion mass spectrometers. The present conference was the first of this sort in the KFA Jülich. There were several reasons for holding this meeting. Firstly the thermionic research group of the Institut für Technische Physik is undergoing a change in research topics from the Incore Thermionic Reactor project to investigations oriented towards surface science. Secondly there are similar activities in several institutes of the KFA. Finally there exists a great interest in quantitative analysis by these methods in industries and universities near Jülich. This was indicated by the great number of participants (120).

A selected number of scientists was invited to give talks about special subjects, which are of outstanding importance. During the first two days the subjects were quantitative analysis by electron microprobes, i.e. correction methods, limits of analysis, electron scattering and thin layers. During the third day, quantitative analysis by secondary ion mass spectrometers was discussed with talks about instrumentation and surface analysis. It was stated that comparative analysis by different methods is useful and quantitative analysis by secondary ion mass spectrometers is not as well developed as that by electron microprobes. Nevertheless both methods must be improved, especially for handling specific problems.

The program was illustrated by two scientific films about surface coverage and surface diffusion. Besides the laboratories in three institutes of the KFA could be visited, where two electron microprobes, one LEED-Auger equipment and one secondary ion mass spectrometer, which has been developed in the KFA, are installed.

The editor would like to thank all lectures and contributors to the meeting, particular thanks also go to Dr. Borsch and the Stabsstelle Öffentlichkeitsarbeit of the KFA for providing the necessary facilities for the conference.

Contents

Page

Electron Probe Microanalysis

S. STEEB

Die wichtigsten Verfahren zur quantitativen Mikroson-
denanalyse 1

A.R. BÜCHNER

Grundlagen der Absorptionskorrektur und ihr Zusammenhang
mit der Ordnungszahlkorrektur 26

G. SPRINGER

Review of the Method for Continuum Fluorescence Cor-
rection 42

TH. HEHENKAMP, J. BÜCKER

Die quantitative Bestimmung kleiner Konzentrationen mit
der Mikrosonde, Nachweisgrenzen und Untergrund 57

K.F.J. HEINRICH

Errors in Electron Probe Microanalysis 68

E. PREUSS

Die Ordnungszahlkorrektur bei massiven Materialien und
dünnen Schichten 80

E.R. KREFTING, L. REIMER

Monte-Carlo-Rechnungen zur Elektronendiffusion 114

K.F.J. HEINRICH

The Application of Monte Carlo Calculations in Electron
Probe Microanalysis 149

R. SHIMIZU

Practicality of Monte Carlo Technique to Quantitative
Microanalysis 156

	Page
R. BUTZ, H. WAGNER	
Die Bestimmung von kleinen Schichtdicken im Monoschichtbereich mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde	219
H.E. BISHOP	
A Simple Method for Estimating the Thickness and Composition of Surface Films in the Electron Probe X-ray Microanalyser (Abstract)	232
C. KALUS	
Quantitative Analyse dünner Schichten mit der Mikrosonde.	233

Secondary Ion Mass Spectrometry

H.E. BESKE	
Physikalische Effekte und prinzipielle Anwendungsmöglichkeiten der Sekundärionen-Massenspektroskopie SIMS	249
K.H. GAUKLER	
Apparative Grundlagen und Anwendungen der abbildenden Sekundärionen-Massenspektrometer	279
H.W. WERNER	
Analysis of Thin Surface Layers by Secondary Ion Mass Spectrometry and Similar Methods	305
A. BENNINGHOVEN, L. WIEDMANN	
Anwendungen der Sekundärionen-Massenspektrometrie zur Monolagenanalyse und zum Nachweis von Verbindungen	343

Die wichtigsten Verfahren zur
quantitativen Mikrosondenanalyse

S. Steeb

MPI - Metallforschung, Institut für Sondermetalle,
Stuttgart

Abstract

A short review is given on the most convenient methods for quantitative microprobe analysis.

Entsprechend dem Wunsche des Veranstalters dieser Diskussionstagung soll in einem ersten Beitrag eine Einführung gegeben werden in die konventionellen Methoden der quantitativen Mikrosondenanalytik.

Es darf wohl angenommen werden, daß bei der praktischen Arbeit mit einer Mikrosonde etwa die Hälfte der Zeit mit qualitativer und halbquantitativer Arbeit ausgefüllt ist und daß in der anderen Hälfte quantitative Analysen durchzuführen sind. In den beiden letztgenannten Fällen ist die Strahlung des zu identifizierenden Elements A zweimal zu messen: Einmal die Intensität I_{Probe}^A der A-Strahlung aus der zu untersuchenden Probe, zum anderen die Intensität $I_{\text{Element A}}^A$ der A-Strahlung aus dem reinen Element A.

Es gilt

$$\frac{I_{\text{Probe}}^A}{I_{\text{Element A}}^A} = K^A \quad (1)$$

und die Aufgabe besteht darin, aus dem Verhältnis K^A die Gewichtskonzentration c_A der A-Atome in der Probe zu bestimmen.

Die oben erwähnte halbquantitative Methode besteht darin, daß man in einer ersten Näherung

$$K^A = c_A$$

setzt. Der dabei auftretende Fehler kann sehr groß sein und hängt vor allem von der Stellung der beteiligten Elemente im Periodensystem ab (vgl. Anhang!). Diesen Fehler zu korrigieren und zwar so, daß er schließlich nur noch etwa $\pm 5\%$ oder weniger beträgt, ist Aufgabe der quantitativen Analyse, die ja das Thema dieser Diskussionstagung bildet. Zur Durchführung der Korrektur gibt es grundsätzlich zwei Wege, einen rechnerischen und einen experimentellen. Hier soll zunächst der rechnerische behandelt werden.

I) Quantitative Berechnung von Konzentrationen aus K-Werten.

Folgender Ansatz hat sich bewährt: ¹⁾

$$K^A = F_F \cdot F_A \cdot F_Z \cdot c_A \quad (2)$$

mit F_F = Fluoreszenzkorrektur

F_A = Absorptionskorrektur

F_Z = Atomzahlkorrektur

c_A = Gewichtskonzentration von A

Castaing hat zusammen mit Descamps wohl als Erster Beziehungen angegeben, mit deren Hilfe die Berechnung durchzuführen ist ²⁾. Jedoch hat es sich im Laufe der Zeit gezeigt, daß diese Ansätze noch nicht verfeinert genug waren. In den letzten zwanzig Jahren haben sich eine große Anzahl von Forschern mit diesen Problemen beschäftigt und man kann nun sehr viele Faktoren diskutieren und miteinander kombinieren. Wir wollen das aber nicht tun, sondern nur die Beziehungen besprechen, die sich als die wohl zuverlässigsten herausgestellt haben und das sind diejenigen der folgenden Autoren:

Fluoreszenz: Reed und Long ³⁾

Absorption: Philibert ⁴⁾ sowie Duncumb und Shields ⁵⁾

Z (Atomzahl): Poole und Thomas ⁶⁾

1. Fluoreszenzkorrektur

Diese Korrektur wird dann notwendig, wenn der Elektronenstrahl in der Probe die Röntgenstrahlung eines Elementes B anregt, die kurzwelliger ist als die zu untersuchende Strahlung des Elementes A. Die kurzwelligere Strahlung wird nämlich dann die zu untersuchende Strahlung verstärken. Dadurch wird eine zu große Konzentration des zu untersuchenden Elements vorgetäuscht.

Neben der Anregung von Fluoreszenzstrahlung durch charakteristische Strahlung existiert auch noch die Anregung durch das kontinuierliche Spektrum.

a) Anregung von Fluoreszenzstrahlung durch charakteristische Strahlung

Die erste Berechnung erfolgte durch Castaing ¹⁾, wir benötigen zu deren Erläuterung die Fig. 1:

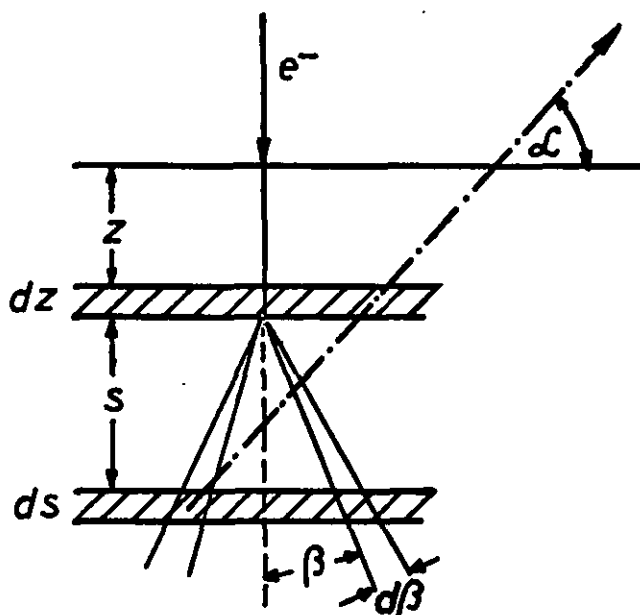


Fig. 1: Zur Berechnung der Fluoreszenzkorrektur nach Castaing.

Die primär eingeschossenen Elektronen erzeugen in der Schicht dz primäre B-Röntgenstrahlung, welche nach allen Seiten ausgeht. Castaing betrachtet nun die Anregung von sekundärer A-Strahlung durch die primäre und zwar in der Schicht ds innerhalb des Kegelmantels $d\beta$.

Er setzt einen Ausdruck an für das Element der im Zählrohr gemessenen sekundären Fluoreszenzintensität

$$dI_f^A \text{ gemessen}$$

Dieses Element wird integriert und zwar über

- a) den Eindringbereich der Elektronen $0 < z < \infty$
- β) über alle Halbwinkel des Strahlenkegels $0 < \beta < \frac{\pi}{2}$
- ρ) über alle Tiefen der Fluoreszenzanregung
 $- z \leq s \leq \infty$

Schließlich folgt

$$\frac{I_f^A \text{ gemessen}}{I_p^A \text{ gemessen}} = \left(\frac{P}{T} \right) \cdot \left(\frac{\ln(1+u)}{u} + \frac{\ln(1+v)}{v} \right) \quad (3)$$

Dabei ist

$$P = \left[W_K \lambda_K^E / 2 M \right]_B \cdot \left[(r_K - 1) \frac{M}{r_K \lambda_K^E} \right]_A \quad (4)$$

und

$$T = \left(\frac{c_A}{c_B} \right) + \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_B^{BK\alpha} \Big/ \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_A^{BK\alpha} \quad (5)$$

$$u = \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{\text{Leg}}^{AK\alpha} \cdot (\text{cosec } \alpha) \Big/ \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{\text{Leg}}^{BK\alpha} \quad (6)$$

$$v = \frac{\alpha}{\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{\text{Leg}}^{BK\alpha}} \quad (7)$$

W_K = K-Fluoreszenzausbeute für die A-Strahlung

λ_K^E = K-Absorptionskanten-Wellenlänge

M = Atomgewicht

r_K = K-Absorptionskantensprung

c_i = Gewichtsanteil des Elementes i ($\sum c_i = 1$)

α = Absorptionskoeffizient für Elektronen

$I_f^A \text{ gemessen}$ = Fluoreszenzanteil in der gemessenen A-Strahlung

$I_p^A \text{ gemessen}$ = primäre A-Strahlung gemessen am Spektrometer

Schließlich gilt für den gesuchten Fluoreszenzkorrekturfaktor:

$$F_F = \left[1 + \frac{I_f^{\text{gemessen}}}{I_p^{\text{gemessen}}} \right] \quad (8)$$

Die Werte der Massenschwächungskoeffizienten für Röntgenstrahlen $\frac{\mu}{\rho}$ und für den Absorptionskantensprung werden den Tabellen von Heinrich ⁷⁾ entnommen. Die Fluoreszenzausbeute gibt an, wieviele Röntgenfluoreszenzquanten pro Ionisierungsakt entstehen und zwar unabhängig davon, ob die Ionisierung durch Elektronen oder durch Röntgenquanten vollzogen wurde. Die Abhängigkeit der W-Werte von der Ordnungszahl Z ergibt sich nach Colby ⁸⁾ zu

$$W_K = b \cdot Z^n / (1 + bZ^n) \quad (9)$$

mit $b = \text{Konstante}$.

Zur Methode nach Reed und Long ³⁾ gelangt man nun so, daß

$$\lambda_{KB}^E / \lambda_{KA}^E \quad \text{in Glg. (4)}$$

ersetzt wird durch

$$\left(\frac{U_B - 1}{U_A - 1} \right)^{1,67}$$

$$\text{mit } U = - \frac{E_O}{E_K} \quad (10)$$

E_O = Energie der primär einfallenden Elektronen

E_K = Energie, die ein Elektron braucht, um ein K-Quant auszulösen

Grundsätzlich ist zu bemerken, daß in dem Korrekturglied F_F der Glg. (8) die gesuchte Konzentration c_A enthalten ist. Deshalb muß ein Iterationsverfahren angewendet werden. Der erste Iterationsschritt wird mit dem Wert von c_A durchgerechnet, der für das betreffende Experiment aus Glg. (11) folgt:

$$\frac{I_{\text{Probe}}^A}{I_{\text{Element A}}^A} = c_A \quad (11)$$

b) Anregung von Fluoreszenzstrahlung durch ein Kontinuum.

Dieser Fall wurde von Henoc ⁹⁾ behandelt uns soll hier lediglich erwähnt werden.

2. Absorptionskorrektur

Durch diese Korrektur wird die Absorption der in der Probe entstandenen primären Röntgenstrahlung bis zum Austritt aus der Probe behandelt.

- a) Berechnung der Grundbeziehung der Absorption nach Castaing ¹⁾.

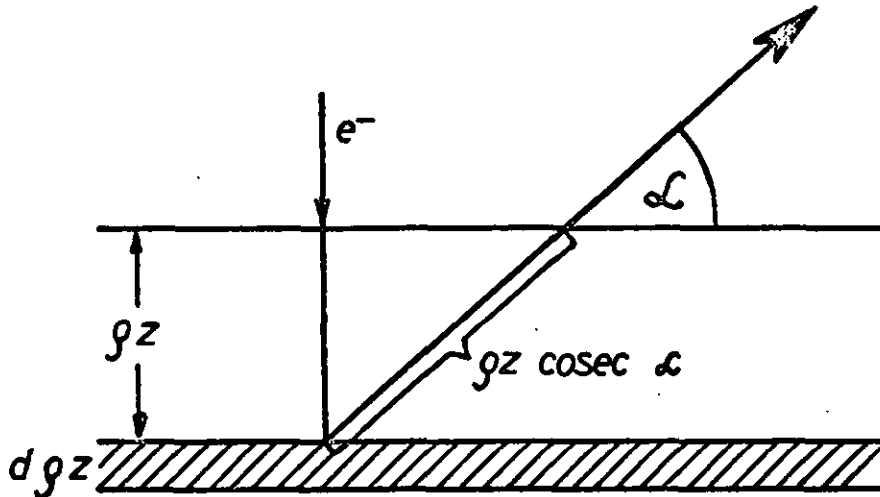


Fig. 2: Zur Berechnung der Absorptionskorrektur nach Castaing.

In der Schicht $d\rho z$ wird durch den primären Elektronenstrahl ein Intensitätselement dI'_A an A-Röntgenstrahlung erzeugt.

Durch Integration über den gesamten wirksamen Elektronenstrahlbereich erhält man

$$I'_A = F(0) \quad (12)$$

Nach dem Durchlaufen der Strecke $\rho z \operatorname{cosec} \alpha$ bleibt davon noch übrig die Intensität

$$I_A = F(\chi). \quad (13)$$

Dabei gilt

$$\chi = \frac{\mu}{\rho} \operatorname{cosec} \alpha \quad (14)$$

Wenn durch die Funktion $\phi_A(\rho z)$ die Verteilung der in $d\rho z$ erzeugten A-Röntgenstrahlung beschrieben wird, dann gilt für $F(\chi)$:

$$F(\chi) = \int \phi_A(\rho z) \exp \left[- \left(\frac{\mu}{\rho} \right) (\rho z) \operatorname{cosec} \alpha \right] d(\rho z) \quad (15)$$

Der Bruchteil der austretenden Strahlung zu der insgesamt erzeugten beträgt also

$$\frac{I_A}{I_A^0} = \frac{F(\chi)}{F(0)} = f(\chi) \quad (16)$$

Schließlich gilt dann folgendes für den gesuchten Korrekturfaktor:

$$F_A = \frac{f(\chi)_{\text{Leg.}}}{f(\chi)_{\text{A-Element}}} \quad (17)$$

Zur Berechnung des χ -Wertes in einer Legierung ist die Kenntnis der Glg. (18) wichtig:

$$\chi_{\text{Leg}}^A = \sum_i \chi_i^A \cdot c_i = \left[\sum_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{\substack{\text{A-Linie} \\ \text{i-Absorber}}} \cdot c_i \right] \cdot \operatorname{cosec} \alpha \quad (18)$$

Dabei handelt es sich bei den Konzentrationen c_i um Gewichtsanteile.

Die Frage ist nun, wie die $f(\chi)$ -Funktionen erhalten werden können. Dazu gibt es verschiedene Methoden. Hier soll, wie schon oben angeführt, diejenige von Philibert sowie von Duncumb und Shields besprochen werden.

b) Bestimmung von $f(\chi)$ durch Philibert ⁴⁾.

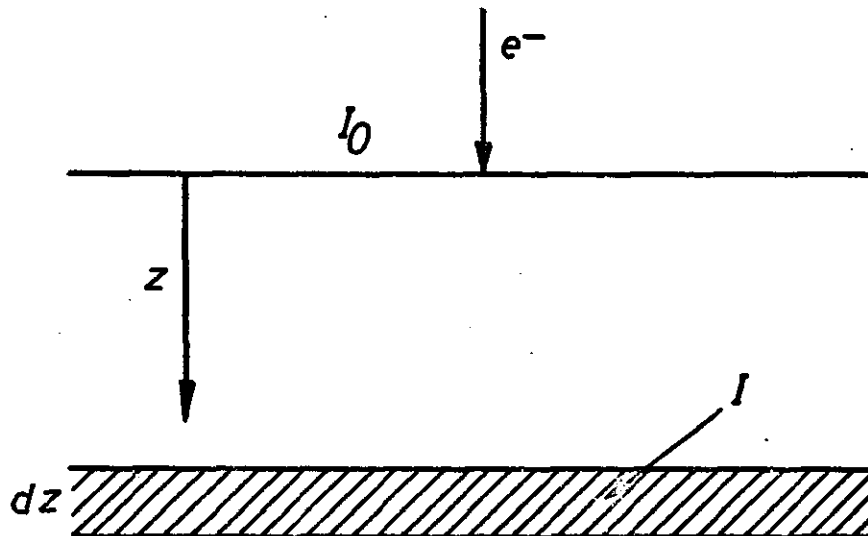


Fig. 3: Zur Bestimmung der Absorptionskorrektur nach Philibert ⁴⁾.

Nach Lenard ¹⁰⁾ folgt für die Schwächung von Elektronenstrahlen:

$$I = I_0 \cdot \exp[-\sigma z] \quad (19)$$

Dabei ist σ der Lenardkoeffizient, der auf jeden Fall von E_0 , d.h. der Primärelektronenenergie abhängt. Philibert hat erkannt, daß dieser Koeffizient von E_0 , d.h. also praktisch von der Ordnungszahl Z , abhängt.

Philibert erhält folgendes Ergebnis, wenn er erst ϕ ausrechnet und dann in Glg. (15) einsetzt:

$$\frac{I_A}{I_A^0} = f(\chi) = \frac{(1+h)}{[1 + \frac{\chi}{\phi}][1 + h(1 + \frac{\chi}{\phi})]} \quad (20)$$

Mit $h = \frac{1,2 \cdot M}{Z^2}$

↖ durchschnittliches Atomgewicht

↖ durchschnittliche Ordnungszahl

c) Verfeinerung des Philibert'schen $f(\chi)$ durch Duncumb und Shields ⁵⁾.

Der Verlauf der Funktion $f(\chi)$ wurde durch Variation von h und σ an die von Castaing experimentell ermittelten Kurven angeglichen. Dabei zeigte sich, daß $f(\chi)$ den Sachverhalt gut wiedergibt für Primärenergien E_o , die weit über der Anregungsenergie E_c liegen. Green ¹¹⁾ hat gezeigt, daß $f(\chi)$ abhängt von $(E_o - E_c)$. Die Philibert-Gleichung muß also korrigiert werden auf den sogenannten overvoltage effect $(E_o - E_c)$. Dazu wurde von Duncumb und Shields ⁵⁾ das σ in Glg. (20) ersetzt durch

$$\sigma_c = \frac{2,39 \cdot 10^5}{[E_o^{1,5} - E_c^{1,5}]} \quad (22)$$

E_o = Primärelektronenenergie in kV

E_c = Anregungsenergie in kV

Die so berechneten Werte von $f(\chi)$ stimmen gut mit den beobachteten überein und sind anwendbar für Arbeitsspannungen E_o von 5 bis 35 kV.

Schließlich kann man Glg. (20) noch in die einfach zu berechnende Form bringen:

$$\frac{1}{f(\chi)} = 1 + a \left(\frac{\chi}{\sigma_c} \right) + b \left(\frac{\chi}{\sigma_c} \right)^2 \quad (23)$$

Die entsprechenden Parameter liegen als Tabellenwerte vor. In diesem Zusammenhang sei auf den Report ¹²⁾ hingewiesen.

3. Atomzahlkorrektur

Bei dieser Korrektur geht es darum, den Vorgang der Abbremsung des Elektronenstrahles in der Probe zu beschreiben. Diese Abbremsung ist verbunden mit der Erzeugung von Röntgenstrahlen.

a) Ableitung des Verhältnisses
$$\frac{I_{\text{Probe}}^{A'}}{I_{\text{Element}}^{A'}} = \left(\frac{I}{I_0} \right)_A$$

Es sei $I_{\text{Probe}}^{A'}$ = die primär in der Probe erzeugte Intensität von A-Strahlung

und $I_{\text{Element}}^{A'}$ = die primär im Element A erzeugte Intensität von A-Strahlung

Zahl N_A von A-Atomen pro cm^3 einer Legierung:

$$N_A = \frac{\rho \cdot c_A \cdot N_0}{M} \quad (24)$$

mit ρ = Probendichte

N_0 = Loschmidt-Zahl

und M = Atomgewicht

Die Zahl der Ionisierungen längs einer Strecke x ist

$$n_k = \frac{c_A \cdot N_0}{M} \int_0^x \rho Q_k dx \quad (25)$$

mit Q_k = K-Ionisierungsquerschnitt

Analog dem Schwächungsvermögen der Materie gegenüber Röntgenstrahlen ~~μ~~ wird jetzt das Elektronenbremsvermögen S

eingeführt:

$$S = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{dE}{dx} \quad (26)$$

Damit wird aus (25) die Glg. (26):

$$n_K = \frac{c_A N_O}{M} \int_{E_O}^{E_K} \frac{Q_K}{S} dE \quad (27)$$

Dies wird einmal für die Probe, zum anderen für das reine Element angesetzt und es folgt:

$$\begin{aligned} \frac{(n_K)_{\text{Probe}}}{(n_K)_{\text{Element}}} &= \left(\frac{I}{I_O} \right)'_A = c_A \cdot \underbrace{\frac{\int_{E_O}^{E_K} \frac{Q_K}{S} dE_{\text{Probe}}}{\int_{E_O}^{E_K} \frac{Q_K}{S} dE_{\text{Element}}}}_{\text{Eindringfaktor}} \cdot \underbrace{\frac{R_{\text{Probe}}}{R_{\text{Element}}}}_{\text{Backscatterfaktor}} \quad (28) \\ &= c_A \cdot F'_Z \end{aligned}$$

Der Eindringfaktor kann je nach Stellung der Partner im Periodensystem 10 bis 20 % betragen.

Der Backscatterfaktor berücksichtigt die Tatsache, daß eine Anzahl von Elektronen mit einer Energie größer E_K die Probe wieder verlassen, ohne einen Ionisationsakt vollzogen zu haben.

An dieser Stelle müssen nun, um zu praktisch anwendbaren Beziehungen zu kommen, Näherungsverfahren eingesetzt werden:

b) Methode nach Castaing ¹⁾

Castaing nimmt an, daß die Abbremsung des Elektronenstrahls praktisch von der Energie unabhängig ist, d.h., es soll das sogenannte Webster'sche Gesetz ¹³⁾ gelten:

$$\frac{dE}{dx} = \kappa \cdot \frac{Z_i}{M_i} \cdot \rho \quad (29)$$

κ = Konstante.

Dadurch folgt dann statt Glg. (28) die einfachere Beziehung:

$$\left(\frac{I}{I_0} \right)'_A = c_A \cdot \frac{\alpha_A}{\sum_i c_i \cdot \alpha_i} = c_A \cdot F_Z \quad (30)$$

c_i = Gewichtsanteile

$$\alpha_i = \text{Korrekturfaktor} = \left(\frac{1}{R} \right)_A \left(\frac{Z}{M} \right)_A \quad (31)$$

Die nach Glg. (30) erhaltenen Werte des Fluoreszenzkorrekturfaktors gelten als zuverlässig, obwohl dabei noch nicht berücksichtigt ist, daß die Korrekturfaktoren α_i noch etwas von der Konzentration abhängen.

c) Methode nach Poole und Thomas ⁶⁾.

Zur Ableitung dieser Methode wird ausgegangen von Glg. (28). Der Parameter S wird den Tabellen von Nelms ¹⁴⁾ entnommen. In ⁶⁾ finden sich die Werte für S und R als Funktion von Z in Tabellenform.

d) Methode nach Büchner und Pitsch.

Im Zusammenhang mit dieser Methode ist zu betonen, daß dabei sowohl auf Absorption als auch auf Atomzahl korrigiert wird und daß dieses Verfahren auf experimentell abgeleiteten Parametern beruht, also nicht auf Monte Carlo-Berechnungen o.ä.

Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des Verfahrens finden sich in ¹⁵⁾, die Tabellen für die praktische Anwendung in ¹⁶⁾. Das Verfahren gibt sehr gute Ergebnisse für kleine Differenzen in den Ordnungszahlen und ist insbesondere auch für $E_K > 10$ kV einsetzbar. Bei seiner Anwendung sind die schon erwähnten Werte der Massenschwächungskoeffizienten nach ⁷⁾ zu verwenden. Außerdem berechnet sich nach ¹⁵⁾ die mittlere Ordnungszahl einer Legierung zu

$$Z_{\text{Leg}} = \sqrt{\sum_i a_i Z_i^2} \quad (32)$$

also nicht einfach durch Addition der $a_i Z_i$ -Werte.
(a_i = Konzentration in Atombrüchen).

4. Praktische Anwendung der quantitativen Berechnungsmethode.

a) Mehrere Proben, zusammengesetzt aus denselben Komponenten mit verschiedenen Konzentrationen.

Liegen zahlreiche, ähnlich zusammengesetzte Proben vor, dann empfiehlt es sich, für vorgegebene Werte c_i jeweils das Verhältnis

$$\left(\frac{I_{\text{Probe}}^i}{I_{\text{Element } i}^i} \right)$$

zu berechnen.

Diese einfach durchzuführende Berechnung liefert Eichkurven, über die für jedes gemessene Intensitätsverhältnis die gesuchte Konzentration ermittelt werden kann.

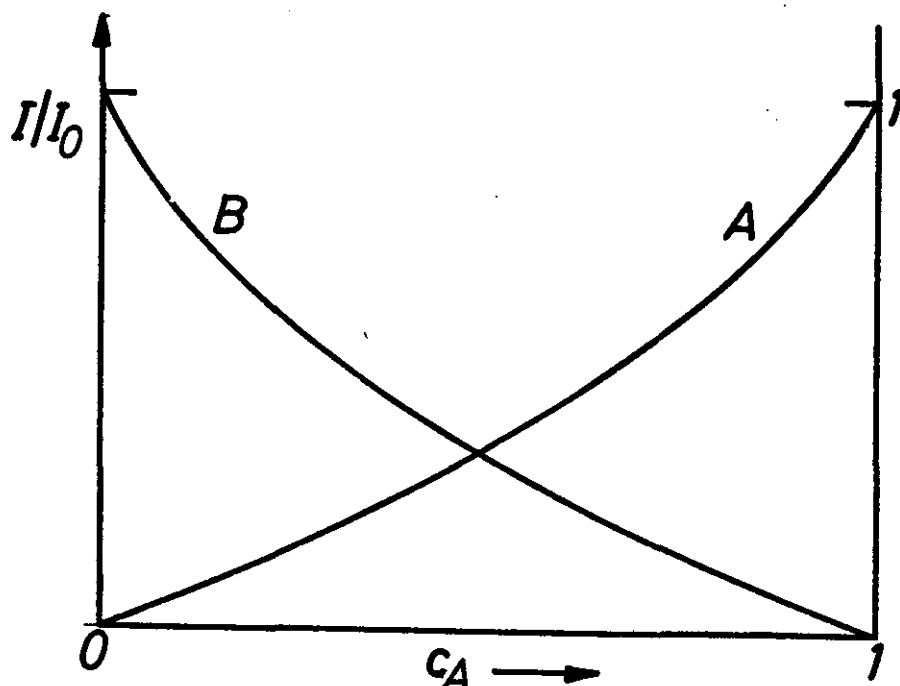


Fig. 4: Schematische Darstellung von berechneten Eichkurven.

b) Direkte Bestimmung von c_i aus $(I/I_0)_i$.

Diese Berechnung erfolgt auf einem Computer nach einem Iterationsverfahren. Eine Zusammenstellung von entsprechenden Rechenprogrammen ist in ¹⁷⁾ enthalten. Unabhängig von der durch den Computer gelieferten Stellenzahl der gesuchten Konzentrationswerte ist zu beachten, daß die Konzentrationsangaben niemals genauer erhalten werden können als die vorgegebenen Auswertebeziehungen und die darin eingehenden Parameter oder die mit der Sonde ermittelten Meßdaten.

II) Empirische Korrekturverfahren.

1. Verwendung von Eichstandards.

Die experimentelle Aufstellung von Eichkurven ist noch immer die genaueste Methode zur quantitativen Analyse. Nach dieser Methode sind Genauigkeiten des Analysenergebnisses von $\pm 1\%$ erreichbar. Voraussetzung dafür ist jedoch, daß eine gewisse Zahl von Standardproben mit genau bekannter Zusammensetzung in dem von der Sonde erfassten ~~mm~~-Bereich vorliegen, die außerdem frei sein müssen von Verunreinigungen.

2. Kalibrierungsmethode nach Ziebold - Ogilvie.

Da die Herstellung von Eichstandards nicht einfach ist, sollte deren Zahl möglichst klein gehalten werden. Ziebold und Ogilvie ¹⁸⁾ haben eine gewisse Zahl von Eichkurven untersucht und festgestellt, daß diese alle einem bestimmten analytischen Ausdruck genügen. In ¹⁸⁾ wurde gezeigt, daß z.B. für ein Dreistoffsystem vier Eichproben, für ein Zweistoffsystem entsprechend nur eine Eichprobe benötigt werden.

Anhang.

Die Methoden der quantitativen Analyse werden zum Beispiel bei Diffusionsuntersuchungen für die Überführung von Intensitätsprofilen in Konzentrationsprofile benötigt. In Fig. 5 wird das Intensitätsprofil einer Diffusionsprobe aus dem System Pd-Ta ¹⁹⁾ gezeigt.

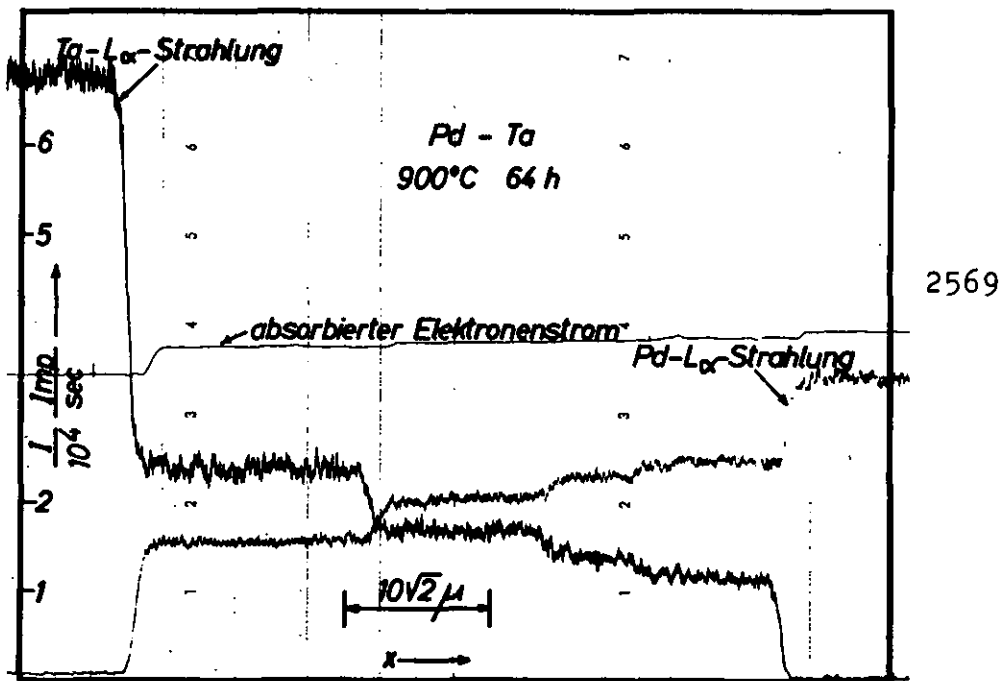
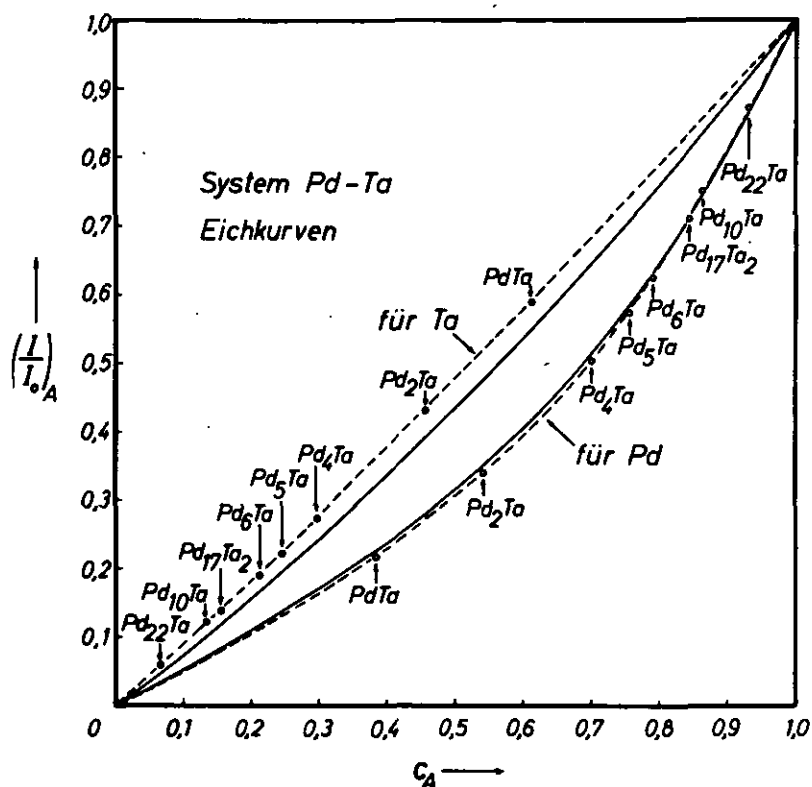


Fig. 5: System Pd-Ta: Verlauf der gemessenen Intensitäten I_{Pd} bzw. I_{Ta} über der Ortskoordinaten x . Glüh-temperatur 900°C ; Glühdauer 64 h.

In diesem Bild sind vier Intensitätsstufen zu erkennen, welche mit steigenden x -Werten den intermetallischen Verbindungen Pd_3Ta , Pd_5Ta , Pd_6Ta und $\text{Pd}_{17}\text{Ta}_2$ entsprechen. Die Auswertung der in Fig. 5 wiedergegebenen Intensitätskurven erfolgt über die in Fig. 6 eingetragenen Eichkurven.

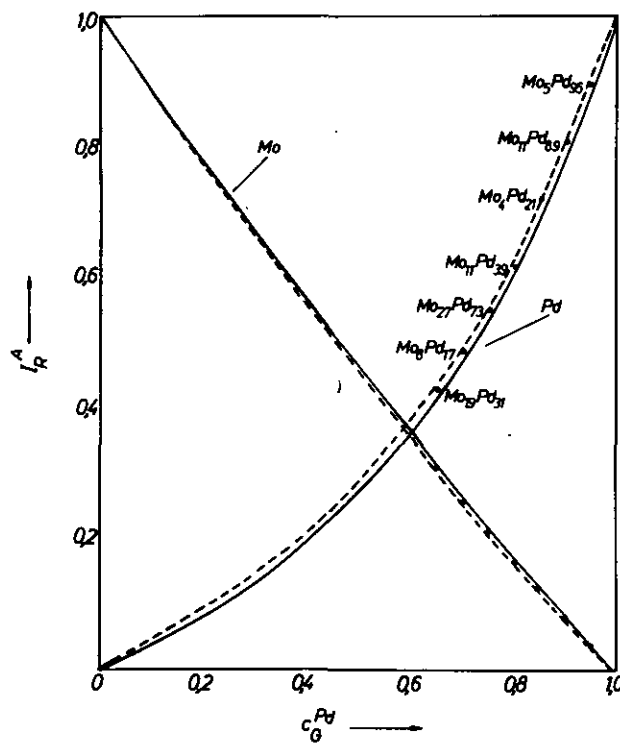


2695

Fig. 6: System Pd-Ta: Gemessene (gestrichelt) bzw. berechnete (durchgezogen) $(I/I_0)_A$ -Werte als Funktion von c_A nach ¹⁹⁾. c_A in g/o.

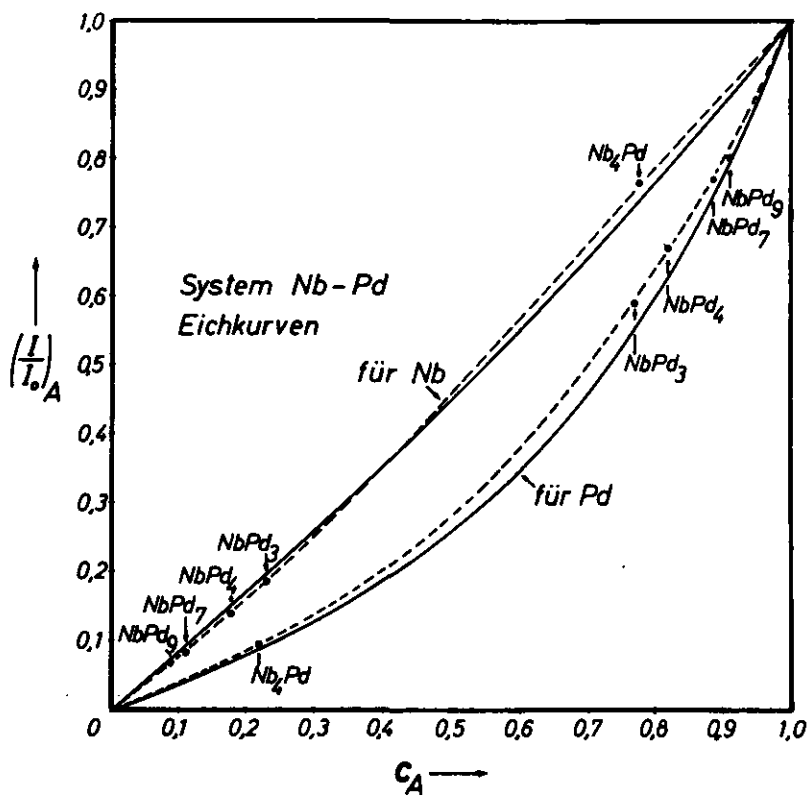
Die Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Eichkurven sind relativ gering. Die in der Einleitung erwähnten, beim halbquantitativen Verfahren auftretenden Fehler können derartigen Kurven unmittelbar entnommen werden, wenn noch eine Raoult'sche Gerade eingetragen wird. Für die Kurven der Fig. 6 folgt dann, daß bei der halbquantitativen Analyse gegenüber der quantitativen Analyse der absolute Fehler für die Palladiumbestimmung bei etwa 62 g/o Pd mit etwa 20 g/o am größten ist. Der relative Fehler beträgt für diesen Fall somit 32 %.

Der Anschaulichkeit halber seien in den Fig. 7 bis 10 noch weitere Eichkurven für andere Systeme angegeben.



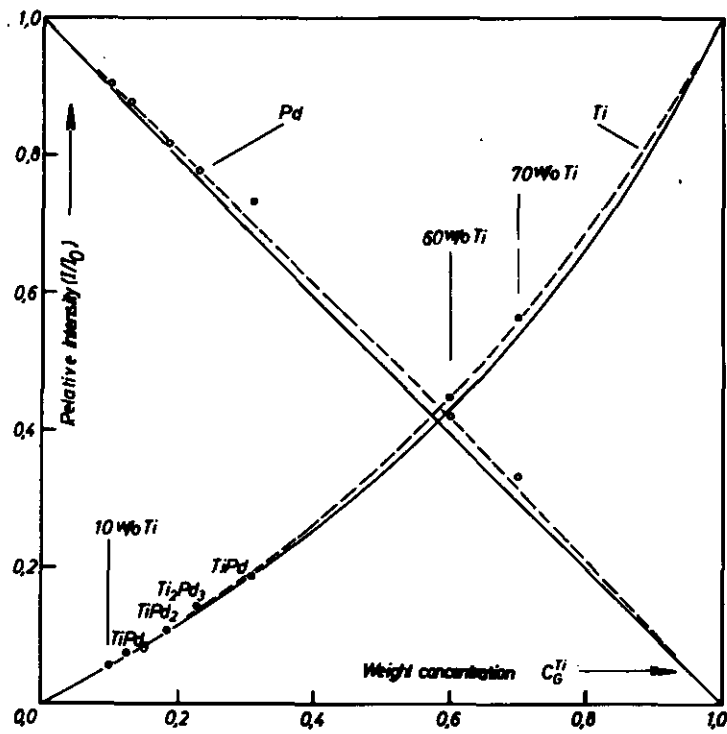
3039

Fig. 7: System Mo-Pd: Eichkurven nach ²⁰⁾. (vgl. Unterschrift zu Fig. 6).



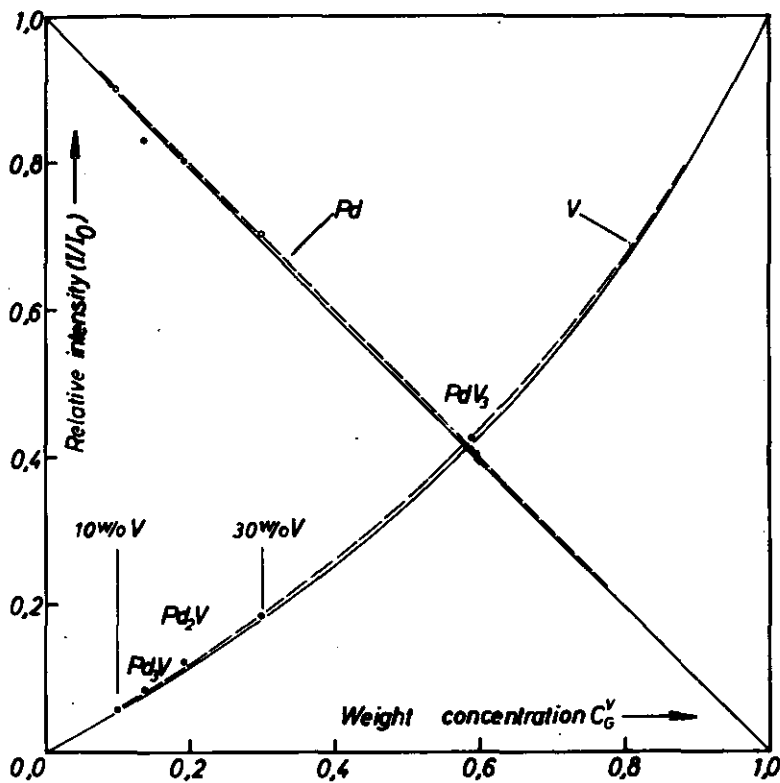
2696

Fig. 8: System Nb-Pd: Eichkurven nach ²¹⁾. (vgl. Unterschrift zu Fig. 6). c_A in %.



2910

Fig. 9: System Ti-Pd: Eichkurven nach ²²⁾. (vgl. Unterschrift zu Fig. 6).



2854

Fig. 10: System V-Pd: Eichkurven nach ²³⁾. (vgl. Unterschrift zu Fig. 6).

Die schließlich erhaltenen chemischen Diffusionskoeffizienten für alle fünf Systeme sind in folgender Tabelle 1 zusammengestellt.

System	D in cm^2/sec	Temp. in $^{\circ}\text{C}$	Pd-Konzentration in a/o
Pd-Ti 22)	$2,0 \cdot 10^{-10}$	900	80,0
Pd-V 23)	$2,0 \cdot 10^{-11}$	950	90,0
Pd-Nb 21)	$1,3 \cdot 10^{-12}$	1030	98,5
Pd-Ta 19)	$1,1 \cdot 10^{-12}$	1030	98,5
Pd-Mo 20)	$3,0 \cdot 10^{-15}$	1000	95,0

Tabelle 1: D-Werte für einige Pd-haltige Systeme.

Aus dieser Tabelle folgt das für die Entwicklung von Verbundwerkstoffen wichtige Resultat, daß die chemischen Diffusionskoeffizienten dieser Reihe einen Bereich von fünf Zehnerpotenzen überstreichen.

Literatur.

1. R. Castaing, Thesis, Univ. Paris (1951)

R. Castaing, Advances in Electronics and Electron Physics 13, 317 (1960), Academic Press, N.Y. und London
2. R. Castaing und J. Descamps, J. Phys. Rad. 16, 314 (1955)
3. S.J.B. Reed und J.V.P. Long, Proceedings of the Symposium on X-ray Optics and X-ray Microanalysis (Stanford, 1962), (1963) N.Y., Academic Press, S. 317.
4. J. Philibert, J. Inst. Met. 90, 241 (1961)

J. Philibert, Proceedings 3rd International Symposium on X-ray Optics and X-ray Microanalysis (Stanford), Academic Press, Inc., N.Y. (1964), 379
5. P. Duncumb und P.K. Shields, Effect of Excitation Potential on the Absorption Correction, The EMA, Ed. T.D. McKinley, J. Wiley, N.Y. (1964) 284
6. D.M. Poole und P.M. Thomas, J. Inst. Metals, 90, 228 (1961)

D.M. Poole und P.M. Thomas, Correction of atomic number effects in EMA, The EMA, Ed. T.D. McKinley, J. Wiley, N.Y. (1964) 269
7. K.F.J. Heinrich, The Electron Microprobe, John Wiley, N.Y. (1964) S. 351

8. J.W. Colby, Advances in X-ray Analysis, 11,
Plenum Press, N.Y. (1968)
9. J. Hénoc, Nat. Bureau of Standards Special
Publication 298, 197 (1968)
10. P.E.A. Lenard, Doktorarbeit, Universität Heidelberg
(1918)
11. M. Green, Proc. Phys. Soc. (London) 82, 204 (1963)

M. Green, Proceedings 3rd International Symposium on
X-ray Optics and X-ray Microanalysis (Stanford),
Academic Press, Inc., N.Y., 361 (1964)
12. I. Adler, J. Goldstein, Report NASA TN - D - 2984
13. D.L. Webster, W.W. Hansen und F.B. Duveneck, Phys. Rev.
43, 839 (1933)
14. A.T. Nelms, US Nat. Bur. Stand. Circ. (577), 1956

A.T. Nelms, ibid., (577), Suppl., 1958
15. A.R. Büchner, W. Pitsch, Z. Met.kunde 62, 392 (1971)
(in Glg. (15) daselbst ist statt 5 die Zahl 2,25 ein-
zusetzen), (s. auch Z. Met.kunde 63, 398 (1972))
16. A.R. Büchner, W. Wepner, Archiv für das Eisenhüttenwesen
42, 565 (1971)
17. D.R. Beaman et al., Proc. 4th National Conference on
EMA, Pasadena (1969), Publikation 16
18. T.O. Ziebold, R.E. Ogilvie, Correlation of empirical
calibrations for EMA, The EMA, Ed. T.D. McKinley,
J. Wiley, N.Y., 378 (1964)

19. A. Brunsch und S. Steeb, Z. Naturforschung 26a, 274 (1971)
20. W. Zaiss, S. Steeb und T. Krabichler, Z. Met.kunde 63, 180 (1972)
21. A. Brunsch und S. Steeb, Z. Met.kunde 62, 247 (1971)
22. P. Lamparter, T. Krabichler und S. Steeb, Z. Met.kunde 64, ... (1973)
23. P. Lamparter, T. Krabichler und S. Steeb, Z. Naturforschung 27a, 960 (1972)

Grundlagen der Absorptionskorrektur und ihr Zusammenhang mit der Ordnungszahlkorrektur

Achim Rüdiger Büchner

Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf

Zusammenfassung

Bei der quantitativen Mikrosondenanalyse müssen Röntgenintensitäten in Konzentrationen umgerechnet werden. Um Apparatekonstanten zu eliminieren, wird die Intensität an der unbekannten Probe und einem Standard gemessen und der Intensitätsquotient gebildet. Falls Fluoreszenzanregung vernachlässigbar ist, ist dieser Quotient gleich dem Konzentrationsquotienten, versehen mit einem Korrekturglied für unterschiedliche Röntgenstrahlerzeugung (= Ordnungszahleffekt) und einem weiteren Korrekturglied für unterschiedliche Absorption in Probe und Standard. - Aus Überlegungen über das Verhalten der eingeschossenen Elektronen in der Probe folgt, daß die erzeugte Strahlung im Prinzip aus dem Rückstreuvermögen, dem Abbremsungsvermögen und dem Ionisierungsquerschnitt berechnet werden kann. Der tiefenabhängige Einfluß der Absorption macht einen neuen Betrachtungsansatz erforderlich, die Definition der Röntgenstrahlanregungstiefenverteilung (RTV). Der Vergleich beider Ansätze für den absorptionsfreien Fall liefert folgende Aussagen: Aus der absoluten RTV lassen sich Ordnungszahl- und Absorptionskorrektur berechnen. Die Kenntnis der normierten RTV genügt für die Absorptionskorrektur allein, die Kenntnis der Normierungsfaktoren der RTV liefert allein die Ordnungszahlkorrektur. - Die Ermittlung der normierten RTV ist vielfach erfolgreich durchgeführt worden; wegen der Abhängigkeit von vier Größen ist jedoch in der Praxis nur ein analytischer Ausdruck brauchbar. Die verschiedenen Modifikationen der theoretischen Ableitung von Philibert liefern einen solchen Ausdruck; von Büchner und Pitsch wurde eine Formel auf experimenteller Basis entwickelt. Eine Arbeit über einen erfolgreichen analytischen Ausdruck für die absolute RTV steht noch aus, weshalb die Ordnungszahlkorrektur nach verschiedenen anderen Verfahren ermittelt werden muß.

Neben diesen grundsätzlichen Überlegungen wird in der vorliegenden Arbeit die heutige Situation bei der Berechnung der Absorptionskorrektur dargestellt und auf noch bestehende Probleme hingewiesen.

Abstract

In quantitative microprobe analysis X-ray-intensities have to be converted into concentration values. To eliminate some constants of the apparatus one usually measures the intensities of the specimen and a standard and calculates the intensity ratio. If any fluorescence excitation is negligible, this intensity ratio is equal to the ratio of the corresponding concentrations multiplied by two correction terms. One term refers to the different intensity production in the specimen and the standard (= atomic number correction), the other term refers to the different absorption of the X-rays. The calculation of these correction terms is usually started from two different models. In the first one the number of the ionisations which refer to the measured line is calculated and the result is the wellknown intensity dependence on the ionisation cross section, stopping power and electron back-scattering factor. The second model takes into account the depth dependence of the absorption effect and here the depth distribution of the produced X-ray intensity is defined. Comparing the two models one gets the following results: From the absolute depth distribution a combined correction for absorption and atomic number effect can be derived. To calculate the absorption correction alone the knowledge of the normalized depth distribution is sufficient; the atomic number correction alone can be derived from the first model. Several theoretical and experimental efforts have been made to get the depth distribution. Because of the dependence on the depth coordinate and three further parameters, however, only an analytical expression can be useful in practice. Philibert had derived such an expression by theory which was modified by several authors and until now is used mainly in absorption correction. On the base of a new experimental technique Büchner and Pitsch recently have developed an analytical expression for the normed depth distribution, which was tested in practice with very good success. A similar expression for the absolute depth distribution which would give a straight forward correction for absorption- and atomic number effects is not yet known.

Beside of these fundamental considerations the present situation in absorption correction calculation and some problems occuring in practice are outlined in this paper.

Einleitung

Bei der quantitativen Analyse mit der Mikrosonde erhält man als primäres Meßergebnis Intensitätsquotienten charakteristischer Röntgenlinien, die an der zu untersuchenden Probe (J_{Pr}) und an einem Standard (J_{St} , c_{St} meistens = 1) gemessen werden. Neben den Schwierigkeiten bei der Messung selbst ergibt sich dann das Problem, aus diesen Intensitätsquotienten die gesuchte Konzentration c_{Pr} zu berechnen. Wie sich später noch zeigen wird, gilt ein Zusammenhang von der Form

$$\frac{J_{Pr}}{J_{St}} = \frac{c_{Pr}}{c_{St}} \cdot \text{Korrekturen} \quad (1)$$

wobei das Stichwort "Korrekturen" stellvertretend für mehrere Funktionen steht, die die verschiedenen Matrixeinflüsse mathematisch berücksichtigen und außer von einigen Meßparametern auch von Materialgrößen und der Probenzusammensetzung abhängen.

Eine der wichtigsten Korrekturen ist die des Absorptionseffektes. Die folgenden Ausführungen sollen in erster Linie den heutigen Kenntnisstand über diese Korrektur und die Probleme, die sich noch stellen, aufzeigen.

Zunächst wird jedoch erst noch einmal weit zurückgegriffen, und es werden die Überlegungen durchexerziert, die zu dem heute üblicherweise benutzten Korrekturformalismus (Gleichung (1)) führen. Dabei soll - und das ist das zweite Anliegen dieser Ausführungen - besonders herausgestellt werden, daß die Absorptionskorrektur eigentlich sehr eng verbunden ist mit einer weiteren wichtigen Korrektur, der Ordnungszahlkorrektur, und daß man beide Korrekturen, wesentlich eleganter und bequemer, als das bisher geschieht, in einem einzigen Arbeitsgang berechnen könnte, wenn man eine bestimmte physikalische Größe quantitativ kennen würde. Diese Größe ist die absolute Röntgenstrahlanregungstiefenverteilung; da man sie bisher nicht in ausreichendem Maße kennt, müssen die beiden genannten Korrekturen weiterhin getrennt behandelt werden.

Berechnung der in der Probe erzeugten Röntgenintensität

Um die Korrekturen berechnen zu können, muß man sich die mathematische Abhängigkeit der erzeugten und der aus der Probe austretenden Intensitäten von allen Einflußgrößen verschaffen. Deshalb soll zunächst berechnet werden, welche Intensität J_e in einer Probe erzeugt wird. J_e ist proportional zu der Anzahl der Ionisierungen der zugehörigen Energieschale pro Zeiteinheit. Der größte Teil dieser Ionisierungsvorgänge geht auf unelastische Streuung der eingeschossenen Elektronen an den Elektronenhüllen zurück; ein kleiner Teil in der Größenordnung Prozente wird durch Fluoreszenzanregung durch das Bremskontinuum verursacht. Es ist auch möglich, daß ein Element B in der Probe eine Linie aussendet, die praktisch in Energieresonanz zu der Absorptionskante der gemessenen Linie des Elementes A liegt. Dieser Fall der sogenannten Fluoreszenzanregung durch charakteristische Linien ist aber selten und sei hier ausgeschlossen. In den folgenden Überlegungen, die im wesentlichen auf Castaing¹⁾ zurückgehen, sollen nur die Ionisierungen durch direkten Elektronenstoß berücksichtigt werden.

Den Ausgangspunkt bildet die Frage nach der Zahl der Ionisierungen, die ein Elektron auf seiner Bahn längs einer gewissen Flugstrecke in der Probe verursacht. Dieser Zusammenhang ist durch die klassische Definition eines Wirkungsquerschnittes gegeben:

$$\frac{dn}{ds} = Q \cdot v \quad (2)$$

n = Anzahl der Ionisierungen des Grundniveaus der betrachteten Linie

s = Elektronenbahnlänge

Q = Ionisierungsquerschnitt für das zur gemessenen Linie gehörende Grundniveau

v = Anzahl pro cm^3 der Atome, deren Linie betrachtet wird.

Für v_1 des Elementes 1 in einer Probe aus mehreren Elementen gilt:

$$v_1 = \frac{L \cdot c_1 \cdot Q}{A_1} \quad (3)$$

L = Loschmidt-Zahl

Q = Massendichte der Gesamtprobe

c_1 = Gewichtskonzentration des gemessenen Elementes 1
in der Probe; die Probe soll homogen sein.

A_1 = Atomgewicht des Elementes 1

Aus Gleichung (2) und (3) folgt:

$$dn_1 = c_1 \cdot \frac{L}{A_1} \cdot Q \cdot q \cdot ds \quad (4)$$

Folgende Tatsachen werden im weiteren verwendet:

- a) Die Ortsvariable s und die Dichte Q treten hier und in allen weiteren Überlegungen nur als Produkt auf;

$$Q \cdot ds \rightarrow d(qs)$$

- b) Q ist von der jeweiligen Energie des Elektrons abhängig.
c) Der Bahnverlauf des Elektrons wird durch statistische Vorgänge bestimmt. Er ist nicht bekannt und auch nicht die physikalisch wirksame Größe. Physikalisch sinnvoll und an beiden Endpunkten bekannt ist dagegen der Verlauf der Energie des Elektrons:

Anfangsenergie = Einschußenergie E_0 ; es erfolgt Energieabnahme durch die verschiedenen Wechselwirkungen bis zu der Endenergie = Energie der Absorptionskante der gemessenen Linie E_k ; danach ist die Energie $< E_k$ und keine Anregung mehr möglich.

Daher wird Gleichung (4) umgeschrieben:

$$n_1 = \frac{L}{A_1} \cdot c_1 \cdot \int_{E_0}^{E_k} \frac{Q(E)}{dE/d(qs)} dE \quad (5)$$

Zur weiteren Umformung dienen folgende Überlegungen:

- d) $dE/d(qs)$ ist das Bremsvermögen S für Elektronen in der Probe. S hängt von E und der mittleren Ordnungszahl Z ab.
- e) In Wirklichkeit wird nicht ein einziges Elektron, sondern N Elektronen pro Sekunde in die Probe eingeschossen; ein Bruchteil R bleibt in der Probe und verhält sich nach Gleichung (5); der Rest wird wieder aus der Probe herausgestreut. R ist eine Funktion von Z und E_0 .
- f) Die entstehende Intensität J_{e1} der gemessenen Linie des Elementes 1 ergibt sich, wenn die Anzahl der Ionisierungen pro Sekunde mit einer Apparatkonstanten K und der Übergangswahrscheinlichkeit w für diese Linie multipliziert wird.

Damit wird aus Gleichung (5):

$$J_{e1} = c_1 \cdot G \cdot R(Z, E_0) \cdot \int_{E_0}^{E_k} \frac{Q(E)}{S(Z, E)} dE \quad (6)$$

wobei G die Größen K , L , w , N und A_1 enthält.

Um die Größe G zu eliminieren, wird neben der zu untersuchenden Probe (Index Pr) noch ein Standard (Index St) gemessen und der Intensitätsquotient gebildet. Da G nur von Größen abhängt, die in Probe und Standard gleich sind, ergibt sich nach Gleichung (6):

$$\frac{J_{e1}|_{Pr}}{J_{e1}|_{St}} = \frac{c_{1Pr}}{c_{1St}} \cdot \frac{\left[R(Z, E_0) \int_{E_0}^{E_k} \frac{Q(E)}{S(Z, E)} dE \right]_{Pr}}{\left[R(Z, E_0) \int_{E_0}^{E_k} \frac{Q(E)}{S(Z, E)} dE \right]_{St}} \quad (7)$$

Diese Gleichung kann folgendermaßen aufgefaßt werden: Der Intensitätsquotient von Probe und Standard ist gleich dem Konzentrationsquotienten von Probe und Standard, versehen mit einem Korrekturglied, welches die unterschiedliche Röntgenstrahlerzeugung in Probe und Standard berücksichtigt. Zähler

und Nenner dieses Korrekturgliedes hängen von $[E_o, E_k, Z]_{Pr}$ bzw. $[E_o, E_k, Z]_{St}$ ab. Da E_o und E_k für Probe und Standard grundsätzlich gleich sind, ist der Korrekturfaktor nur wegen der verschiedenen Ordnungszahlen in Probe und Standard ungleich 1 und wird deshalb mit Ordnungszahlkorrektur bezeichnet. Diese Bezeichnung ist vielleicht etwas unglücklich gewählt, weil die Ordnungszahlen auch in anderen Korrekturen zu berücksichtigen sind und weil so vor allem nicht die eigentliche Ursache dieser Korrektur, die unterschiedliche Röntgenstrahlerzeugung, bezeichnet wird.

Berechnung der aus der Probe austretenden Röntgenintensität

Die Gleichungen (6) bzw. (7) haben für die praktische Anwendung den Mangel, daß man die erzeugten Intensitäten J_e im allgemeinen wegen der Absorption der Röntgenstrahlung in der Probe selbst nicht messen kann. Meßbar ist nur die aus der Probe austretende Intensität, die mit J_a bezeichnet werden soll; der Zusammenhang zwischen J_e und J_a wird durch das Lambert-Beersche Gesetz gegeben; zur Illustration dient Abb. 1.

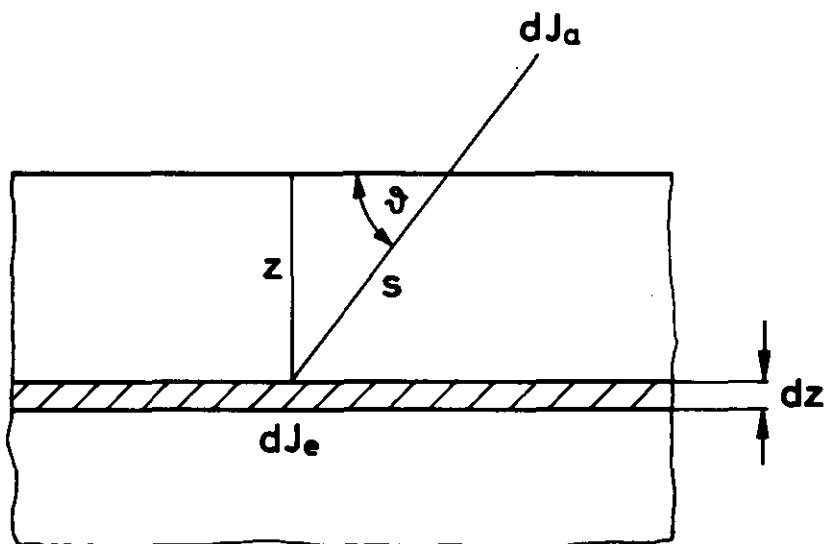


Abb. 1 Zusammenhang zwischen erzeugter Intensität J_e und austretender Intensität J_a ; ϑ = Spektrometerabgriffwinkel

Es gilt:

$$dJ_a = dJ_e \cdot e^{-\frac{\rho z}{\sin \vartheta} \cdot \frac{\mu}{\rho}} = dJ_e \cdot e^{-\chi \rho z} \quad (8)$$

ρz = Massentiefenkoordinate

ϑ = Spektrometerabgriffwinkel

$\frac{\mu}{\rho}$ = Massenschwächungskoeffizient der gemessenen Linie in dem Probenmaterial. Üblicherweise wird $\frac{\mu}{\rho} / \sin \vartheta$ mit χ abgekürzt.

Gleichung (8) zeigt, daß die meßbare Intensität nicht nur von der erzeugten Intensität abhängt, sondern auch davon, in welcher Tiefe diese erzeugt wurde. Da eine solche Tiefenabhängigkeit in der bisherigen Intensitätsberechnung nicht enthalten war, wird nun ein neuer Ansatz erforderlich: Es soll die absolute Röntgenstrahlanregungstiefenverteilung (RTV) definiert werden, die angibt, welcher Beitrag zur Gesamtintensität in welcher Tiefe erzeugt wird. Sie sei zunächst mit ψ bezeichnet und durch die folgende Gleichung definiert:

$$dJ_e(\rho z) = \psi(\rho z) d\rho z \quad (9)$$

Integration über alle Tiefen ergibt die gesamte erzeugte Intensität eines Elementes 1 in einer Probe:

$$J_{e1} = \int_0^{\infty} \psi(\rho z) d\rho z \quad (10)$$

Mit Gleichung (6) und (10) liegen nun zwei äquivalente Ausdrücke für die gesamte erzeugte Intensität vor. Aus dieser Äquivalenz sollen zwei Schlüsse gezogen werden:

- c_1 und die Größe G stehen in Gleichung (6) als multiplikative Faktoren; sie müssen auch in Gleichung (10) als Faktoren abspaltbar sein und können dort, da sie nicht von ρz abhängen, aus dem Integral herausgezogen werden.
- J_{e1} in Gleichung (6) hängt außerdem noch von den Parametern Z , $E_0 (= e \cdot U)$ und $E_k (= e \cdot U_k)$ ab, deshalb muß die Funktion ψ in Gleichung (10) von der Ordnungszahl Z , der Strahlspannung U und der Absorptionskantenspannung U_k abhängen.

Damit folgt für die absolute RTV:

$$\psi = \psi(c_1, G, qz, U, U_k, Z) = c_1 \cdot G \cdot \phi(qz, U, U_k, Z) \quad (11)$$

Da sich die Größe G bei der Anwendung (siehe Gleichung (7)) herauskürzt, enthält die Funktion ϕ alle zur Korrekturberechnung wesentlichen Informationen; sie soll deshalb, nicht ganz korrekt, im folgenden auch mit absoluter RTV bezeichnet werden, obwohl diese Bezeichnung schon für ψ verwendet wurde.

Allgemeine Korrekturberechnung

Für die erzeugte und austretende Intensität ergibt sich aus den Gleichungen (8) bis (11):

$$\begin{aligned} J_{e1} &= c_1 \cdot G \cdot \int_0^\infty \phi(qz, U, U_k, Z) dqz \\ J_{a1} &= c_1 \cdot G \cdot \int_0^\infty \phi(qz, U, U_k, Z) \cdot e^{-\chi qz} dqz \end{aligned} \quad (12)$$

Aus diesen beiden Gleichungen kann man die Korrekturfaktoren in Gleichung (1) entwickeln; bevor das geschieht, sollen noch einige Abkürzungen und Definitionen getroffen werden.

a) Das bei J_{a1} stehende Integral wird abgekürzt:

$$\int_0^\infty \phi(qz, U, U_k, Z) \cdot e^{-\chi qz} dqz = F(\chi) \quad (13)$$

Natürlich hängt die Größe F auch von den Parametern U , U_k , Z ab; da jedoch hier speziell die χ -Abhängigkeit wesentlich ist, werden U , U_k , Z üblicherweise nicht mitangegeben.

b) Für den Fall, daß keine Absorption auftritt ($\chi = 0$) ergibt sich aus Gleichung (13) das bei J_{e1} stehende Integral:

$$\int_0^\infty \phi(qz, U, U_k, Z) dqz = F(0) \quad (14)$$

- c) Es wird nun noch eine Röntgenstrahlanregungstiefenverteilung φ definiert, die von der Funktion ψ streng zu unterscheiden ist: Während ψ die absolute RTV ist und angibt, welcher Beitrag zur Gesamtintensität in welcher Tiefe qz entsteht, ist φ eine relative RTV und gibt an, welcher Bruchteil der Gesamtintensität in welcher Tiefe erzeugt wird. φ ist definiert als

$$\varphi(qz) = \frac{\psi(qz)}{\int_0^{\infty} \psi(qz) dqz} \quad (15)$$

d.h. φ kann auch als eine auf 1 normierte RTV verstanden werden und enthält daher weniger Information als ψ , weil der Amplitudenfaktor fehlt.

Mit Gleichung (11) folgt:

$$\varphi(qz) = \frac{\phi(qz, u, u_k, Z)}{\int_0^{\infty} \phi(qz, u, u_k, Z) dqz} = \varphi(qz, u, u_k, Z) \quad (16)$$

- d) Es wird später das folgend definierte Integral benötigt werden:

$$f(\chi) = \int_0^{\infty} \varphi(qz, u, u_k, Z) \cdot e^{-\chi qz} dqz \quad (17)$$

Mit den Gleichungen (13) bis (17) läßt sich zeigen, daß

$$f(\chi) = \frac{F(\chi)}{F(0)} \quad (18)$$

Mit Hilfe dieser unter a) bis d) getroffenen Vereinbarungen sollen nun die Intensitätsquotienten für die erzeugte und die austretende Strahlung untersucht werden. Für die erzeugte Strahlung gilt nach Gleichung (12) und (14):

$$\frac{J_{e1}|_{Pr}}{J_{e1}|_{St}} = \frac{C_{1Pr}}{C_{1St}} \cdot \frac{F(0)_{Pr}}{F(0)_{St}} \quad (19)$$

Diese Gleichung entspricht der früher erhaltenen Gleichung (7), d.h. $F(0)_{Pr}/F(0)_{St}$ ist die vorher definierte Ordnungszahlkorrektur, die die unterschiedliche Röntgenstrahlerzeugung in Probe und Standard berücksichtigt.

Für die austretenden Intensitäten gilt nach Gleichung (12), (13) und (18):

$$\frac{J_{a1}|_{Pr}}{J_{a1}|_{St}} = \frac{C_{1Pr}}{C_{1St}} \cdot \frac{F(\chi)_{Pr}}{F(\chi)_{St}} \quad (20)$$

$$\frac{J_{a1}|_{Pr}}{J_{a1}|_{St}} = \frac{C_{1Pr}}{C_{1St}} \cdot \frac{f(\chi)_{Pr}}{f(\chi)_{St}} \cdot \frac{F(0)_{Pr}}{F(0)_{St}} \quad (21)$$

Gleichung (20) kann man folgendermaßen verstehen:

Der Quotient der gemessenen Intensitäten an Probe und Standard ist gleich dem Konzentrationsquotienten, multipliziert mit einem Korrekturglied, welches unterschiedliche Röntgenstrahlerzeugung und unterschiedliche Absorption in Probe und Standard berücksichtigt. In Gleichung (21) ist dieser kombinierte Korrekturfaktor noch in Produktform aufgespalten; $F(0)_{Pr}/F(0)_{St}$ entspricht nach dem Vorhergesagten der Ordnungszahlkorrektur allein, folglich berücksichtigt $f(\chi)_{Pr}/f(\chi)_{St}$ die Absorptionskorrektur allein.

Über die Korrekturberechnung kann zusammenfassend gesagt werden:

Wenn die absolute RTV ϕ bekannt ist, kann nach den Gleichungen (13) und (20) eine Korrektur berechnet werden, die den Ordnungszahleffekt und den Absorptionseffekt berücksichtigt.

Gewissermaßen eine Ersatzlösung ist die Aufspaltung in zwei Korrekturen nach Gleichung (21); der Absorptionskorrekturfaktor $f(\chi)_{Pr}/f(\chi)_{St}$ ist schon berechenbar, wenn man nur die relative RTV φ kennt (Gleichung (17)), der Ordnungszahlkorrekturfaktor muß dann auf einem anderen Wege ermittelt werden.

Durchführung der Absorptionskorrektur

Die Bestimmung der RTV ist auf vielen verschiedenen Wegen erfolgreich durchgeführt worden. Besonders hervorzuheben sind die nach der Tracer-Methode gemessenen Kurven von Castaing und Descamp²⁾, eine theoretische Berechnung von Philibert³⁾ und ein "pseudo-experimentelles" Verfahren (unter Verwendung der Monte-Carlo-Rechnung) von Green⁴⁾ bzw. Bishop⁵⁾. Wenn man bedenkt, daß die RTV von der Tiefenkoordinate QZ sowie den drei Versuchsparametern U , U_k und Z abhängt, so ergibt sich für die allgemeine praktische Anwendung eine sehr einschneidende Forderung: Die RTV muß in Form eines analytischen Ausdruckes vorliegen, Tabellen oder Kurvenscharen wären zu unhandlich oder möglicherweise zu ungenau. Dieser Forderung genügt zunächst die Berechnung von Philibert; es hatte sich jedoch bei der Anwendung gezeigt, daß dessen theoretische Ableitung offenbar zu grobe Vereinfachungen erfordert hatte, und so wurde die Philibert-Formel verschiedentlich von Duncumb-Shields⁶⁾, Theisen⁷⁾ und Heinrich⁸⁾ modifiziert und experimentellen Ergebnissen angepaßt.

Von Büchner und Pitsch^{9,10)} wurde kürzlich ein Absorptionskorrekturverfahren angegeben, welches rein empirisch mit Hilfe einer neuen Experimentiertechnik zur Messung der relativen RTV φ entwickelt worden ist. Auch hier liegt das Ergebnis in Form eines analytischen Ausdruckes vor, der den gemessenen φ -Kurven angepaßt wurde.

Sowohl die verschiedenen Varianten der Formel von Philibert als auch die Messungen von Büchner-Pitsch liefern die relative RTV φ als Funktion von QZ , U , U_k und Z . Einen entsprechenden Ausdruck für die absolute RTV Φ gibt es nicht, er könnte wahr-

scheinlich z.B. durch Anpassung eines analytischen Ausdruckes an eine große, geeignet ausgewählte Anzahl von Monte-Carlo-Kurven erhalten werden.

Damit muß, wie schon angedeutet, die Korrekturberechnung nach Gleichung (21) erfolgen; die Absorptionskorrektur wird aus Gleichung (17) berechnet, die hier noch einmal ausführlicher wiederholt sei:

$$f(x) = \int_0^{\infty} \varphi(qz, U, U_k, Z) \cdot e^{-\frac{\mu}{\rho} \frac{qz}{\sin \vartheta}} dqz$$

Zur Berechnung dieses Ausdruckes wird zunächst die Kenntnis der Funktion $\varphi(qz, U, U_k, Z)$ für die Probe und den Standard benötigt. Die Variante der Philibertschen Formel von Heinrich scheint sehr gut brauchbar zu sein und wird, wie z.B. eine Untersuchung von Beaman¹¹⁾ zeigt, weitestgehend akzeptiert. Das neue, empirisch gefundene Verfahren von Büchner-Pitsch wurde mit sehr gutem Erfolg, auch an besonders kritischen Beispielen, getestet¹⁰⁾.

Ferner muß man die aktuellen Werte der durch die Probe und den Standard gegebenen Parameter U_k , $\frac{\mu}{\rho}$, Z genau kennen. Die Größe U_k wirft die geringsten Probleme auf, denn die U_k -Werte sind sehr genau gemessen und tabelliert. Bei Messung von Linien der L- oder M-Serien ist jedoch zu beachten, welches Grundniveau der gemessenen Linie entspricht.

Die $\frac{\mu}{\rho}$ -Werte sind offenbar schwierig zu ermitteln, denn die verschiedenen $\frac{\mu}{\rho}$ -Tabellen unterscheiden sich teilweise erheblich. Besonderes Vertrauen genießt hier die Tabelle von Heinrich¹²⁾; sie wurde sehr sorgfältig gerade für die Mikrosondenanalyse errechnet.

Der Einfluß der Ordnungszahl Z ist bei der Absorptionskorrektur nicht sehr stark; üblicherweise wird bisher willkürlich für die zusammengesetzte Probe eine mittlere Ordnungszahl \bar{Z} berechnet, indem über die Konzentrationen gemittelt wird. Nach einer Arbeit von Büchner¹³⁾ ergibt sich aus Betrachtung der Wechselwirkungen zwischen eingeschossenen Elektronen und den Probenatomen für eine Probe aus den Elementen i die Formel:

$$\bar{Z}^2 = \sum_i c_{\text{At } i} \cdot Z_i^2$$

$c_{\text{At } i}$ = Atomkonzentration des Elementes i .

Nach ¹³⁾ kann \bar{Z} auch aus Probenstrommessungen ohne die Kenntnis der Probenzusammensetzung ermittelt werden.

Auch die aktuellen Werte der durch die Meßapparatur gegebenen Parameter U und $\sin \vartheta$ müssen möglichst genau bekannt sein.

Der Abgriffwinkel ϑ des Spektrometers ist bei den meisten Geräten konstant und wird vom Hersteller angegeben; seine genaue Kenntnis ist besonders bei kleinen ϑ -Werten sehr wichtig:

Die Strahlspannung U ist eine Größe, die die Absorptionskorrektur stark beeinflusst; deshalb ist es sehr wichtig, daß man kontrolliert, ob die am Gerät eingestellte oder abgelesene

Spannung auch tatsächlich die bei der Elektronenbeschleunigung wirksame Spannung ist. Abweichungen können hier z.B. durch falsche Justierung des Ablesegerätes oder durch die Vorspannung am Wenelt-Zylinder entstehen. Eine Kontrolle der beschleunigenden Spannung kann z.B. erfolgen durch die Intensitäts-

messung einer Linie mit bekannter Anregungsspannung U'_k , indem man die Spannung U gegen die Kantenspannung U'_k laufen läßt. Damit ist die Spannungseinstellung bei $U = U'_k$ kontrolliert; eine Untersuchung des ganzen U -Bereiches läßt sich dann unter Verwendung der an den meisten Mikrosonden vorhandenen Scanning-Einrichtung anschließen; durch diese Einrichtung wird der Elektronenstrahl auf der Probe ausgelenkt, die Auslenkung s läßt sich auf einer fluoreszierenden Probe mit einem Okularmikrometer beobachten; für nichtrelativistische Elektronen gilt nach ¹⁴⁾: $s = \frac{\alpha}{U}$; der Proportionalitätsfaktor α wird an der Stelle $U = U'_k$ bestimmt und die Abhängigkeit $s(U)$ über den ganzen U -Bereich verfolgt.

Schließlich soll noch eine Bemerkung zu den üblichen Absorptionskorrekturverfahren gemacht werden, die möglicherweise eine Einschränkung der Anwendbarkeit bedeutet:

Alle Überlegungen und Messungen zur RTV φ gehen davon aus, daß die eingeschossenen Elektronen relativ leicht über das

Volumen der Probe abfließen können. Nun werden in der Praxis aber auch schlechte elektrische Leiter, z.B. Oxide oder Karbide, analysiert. Die schlechte Leitfähigkeit macht sich durch Überschlüsse und ein Umherspringen des Strahles bemerkbar, diese Erscheinungen werden üblicherweise durch Aufbringen einer dünnen, gut leitenden Schicht beseitigt. Es stellt sich nun die Frage, auf welche Art die in die Probe eingeschossenen Elektronen zurück an die leitende Oberfläche gelangen. Als mögliche Erklärung wäre es denkbar, daß sich zunächst eine Raumladungsverteilung in dem bestrahlten Probenvolumen ausbildet, unter deren elektrischem Feld die nachfolgenden Elektronen zur Oberfläche zurückgetrieben werden. Eine solche zusätzliche rücktreibende Kraft würde aber die RTV φ , die für gut leitende Proben gilt, erheblich deformieren können und die Absorptionskorrektur verfälschen. An einer Untersuchung der Verhältnisse in Isolatoren wird zur Zeit gearbeitet.

Über die Absorptionskorrekturberechnung kann abschließend gesagt werden:

Der allgemeine Formalismus in Gleichung (1) bzw. Gleichung (21) ist brauchbar und richtig; die absolute RTV Φ ist nicht ausreichend bekannt, deshalb muß die Absorptionskorrektur für sich aus der relativen RTV φ berechnet werden, die gut allgemein bekannt ist; es muß große Sorgfalt darauf verwendet werden, die aktuellen Versuchsparameter möglichst genau zu ermitteln; es ist zu untersuchen, ob es physikalische Parameter, wie z.B. die elektrische Leitfähigkeit, gibt, die u.U. die Verwendbarkeit der üblichen Absorptionskorrekturberechnung einschränken können.

Literatur

- 1) R.Castaing, Adv. in Electronics and Electron Physics 13
(1960), S. 317
- 2) R.Castaing, J.Descamp, J.Phys. Rad. 16 (1955), S.304
- 3) J.Philibert, Proc. 3rd Int.Symp. on X-ray Optics and X-ray
Microanalysis, Stanford University (New York, London:
Acedemic Press) (1962), S. 379 und Métaux (Corrosion
et Industrie) (1964), 465, S. 157, 466, S. 216,
469, S. 325
- 4) M.Green, Proc.Phys.Soc. (London) 82 (1963), S. 204
- 5) H.E.Bishop, Proc.Phys.Soc. 85 (1965), S. 855
- 6) P.Duncumb, P.K.Shields, The Electron Microprobe, Wiley N.Y.
(1964), S. 284
- 7) R.Theisen, Electronbeam microanalysis, Springer, Berlin
(1965)
- 8) K.F.J.Heinrich, Adv. in X-Ray Anal. 11 (40) (1968)
- 9) A.Büchner, W.Pitsch. Z.f.Metallk. 62 (1971), S.392
- 10) A.Büchner, W.Pitsch, Z.f.Metallk. 63 (1972), S. 398
- 11) D.R.Beaman, J.A. Isasi, Anal.Chem. 42 (1970), S.1540
- 12) K.F.J.Heinrich, The Electron Microprobe, Wiley N.Y.
(1964), S. 351
- 13) A.Büchner, demnächst im Arch.f.Eisenhüttenwesen
- 14) E.W.Schpolski, Atomphysik 1.Teil, VEB Deutscher Verlag der
Wissensch. Berlin (1962), S. 11

Review of the Method for
Continuum Fluorescence Correction

by
G. Springer
Falconbridge Metallurgical Laboratories
Thornhill, Ontario, Canada

ABSTRACT

Formulae to correct for fluorescence by the X-ray continuum in quantitative electron-probe analysis are examined in view of new data on X-ray production efficiencies. It is shown that at present these formulae are only accurate to within 20 to 30% of the true correction. Better experimental data on basic physical parameters such as efficiency of production and degree of anisotropy of bremsstrahlung emission are necessary to improve on the accuracy of the calculations.

INTRODUCTION

Although the correction for X-ray fluorescence intensity generated by bremsstrahlung is mostly very small there are nevertheless cases where it can reach 5% and more (Springer and Rosner¹) and for accurate quantitative electron-probe determinations the corrections should therefore always be considered. This will become particularly important in the future when the methods of correcting for absorption and atomic number effects have been improved beyond the present level of about $\pm 2\%$ accuracy.

The first correction formula was developed by Henoc² and later another procedure was indicated by Green³ which Reed⁴ has adopted for electron-probe analysis. The writer⁵ has compared the two methods and has developed a simplified correction for routine applications. This simplified method is a first approximation approach which is adequate in view of the usually small size of the correction. It will be shown in the following that taking into account second order influences does not improve the accuracy very much. The second order factors are small in comparison with the errors that arise from an imperfect knowledge of basic, primary parameters.

Indirect X-Ray Production

Little is known about the depth distribution of bremsstrahlung production and this leads to great uncertainties in the evaluation of characteristic X-ray intensities which are generated indirectly by continuum fluorescence. For the sake of mathematical simplicity all previous authors have assumed that the continuum originates from a single target point. Henoc² took this point to be on the surface of the target whilst Green³ assumed it to be at a depth

equivalent to the average depth of production of characteristic X-rays. The latter approach has also been adopted by this author⁵ since it finally leads to a very convenient correction formula for the continuum fluorescence.

As has been shown previously⁵ the characteristic X-ray intensity generated by the continuum is, after target absorption,

$$I_D' = K \int_{E_{K,L}}^{E_0} (\mu_E^A / \chi) ((E_0 - E)/E) \ln(1 + \chi/\mu_E) dE$$

$$\text{with } K = 0.5 c_A s \omega_{K,L} k \bar{z} \exp(-\bar{z}\chi)$$

The assumption has been made in the derivation of this formulae that the continuum originates from a point at depth \bar{z} and produces fluorescence only at depths greater than \bar{z}^* . The factor $\exp(-\bar{z}\chi)$ is very nearly equal to $f(\chi) = [(1 + (\chi/\sigma)(1 + (h/(1 + h))(\chi/\sigma))]^{-1}$, the well-known Philibert absorption factor (see Duncumb et al⁶). For $\bar{z} = 0$, i.e. if the point of bremsstrahlung production lies at the target surface, the intensity is

$$I_S' = I_D' / f(\chi)$$

The intensity I_U' that is generated in the part of the target between \bar{z} and the surface is very difficult to evaluate. It can be computed by a double numerical integration

$$I_U' = K \int_{E_{K,L}}^{E_0} \int_0^{\bar{z}} (\mu_E/E) (E_0 - E) \exp(-z\chi) Ei(z\mu_E) dz dE$$

involving the exponential integral

$$Ei(x) = 0.57722 + \ln x + \sum_{n=1}^{\infty} x^n / (n \cdot n!)$$

* \bar{z} is entered in mass units. The other symbols are explained at the end of the paper.

$I_M' = I_U' + I_D'$ is then the total intensity which one obtains assuming that the continuum arises from a point at an average depth \bar{z} . Values of I_M' , I_S' and I_D' have been plotted in Figure 1 for the whole range of atomic numbers and for X-ray take-off angles of 16° and 75°. The lower curve in each set of curves shows the value of I_D' , the middle one I_S' and the upper one $I_U' + I_D'$.

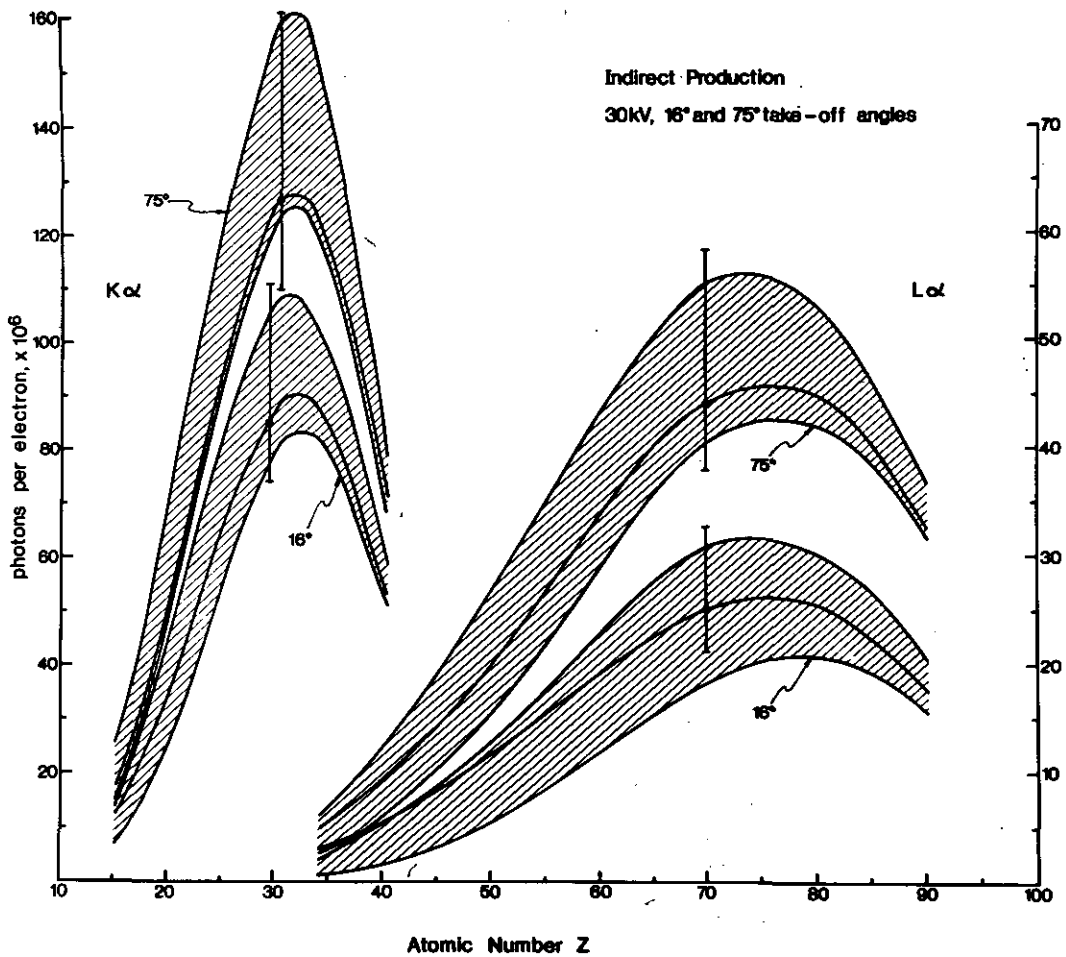


FIGURE 1: Calculated Intensities of Characteristic X-Rays Produced by Continuum Fluorescence. The shaded areas indicate the range of results from different methods of calculation. The error bars signify the uncertainties arising from Kramer's constant.

It may be seen that, depending on atomic number and absorption conditions, the intensity I_U can amount to more than 50% of the total intensity. However, in the atomic number ranges where the continuum fluorescence is ordinarily most important ($Z = 25-35$ for K-radiation and $Z = 60-80$ for L radiation) I_U is less than 30% of I_M .

It has not been taken into account so far that the emission of bremsstrahlung is anisotropic. Very few experimental values are available on the degree of anisotropy but it is certain that more radiation is emitted in the direction of electron propagation than in the reverse direction (Dyson⁷). If the ratio of forward to backward intensity is designated by q one finds that

$$I_M/I_S = f(\chi) + f(\chi) (I_U/I_D) (1-q)/q$$

Usually I_U/I_D increases as $f(\chi)$ decreases; the product of these two terms is therefore almost a constant. Since it is greater than $1-f(\chi)$ in value, the factor $(1-q)/q$, decreasing with increasing anisotropy, has the effect of reducing the difference between I_M and I_S and for this reason I_S is not an unsuitable alternative to $I_D + I_U$.

It has been assumed in the calculations for Figure 1 that $k = 2.2 \cdot 10^{-6} [\text{keV}^{-1}]$. This is an average experimental value quoted by Compton and Allison⁸ for the constant k which relates the intensity of the continuum with electron energy and atomic number of the target (Kramer's constant). A theoretical value by the same authors⁸ is $1.84 \cdot 10^{-6}$ whilst experiments by Dyson⁷ yielded values as high as $2.95 \cdot 10^{-6}$, an average being $2.76 \cdot 10^{-6}$. Recent results by Cosslett and Green⁹ and by Rao-Sahib and Wittry¹⁰ indicate, however, that k is not constant but varies with atomic number. Unfortunately there is little agreement about the direction of this variation. Whilst the results of

the former authors show a decrease in k with atomic number the measurement of Rao-Sahib and Wittry¹⁰ suggest an opposite trend. The bars in Figure 1 (for $Z = 30$ and 70) indicate the range over which values for I'_S would spread if k varied between $1.84 \cdot 10^{-6}$ and $2.76 \cdot 10^{-6}$. This is an uncertainty of $\pm 20\%$ and it may be seen that the calculated differences between I'_S , I'_D and I'_M are almost exclusively within the indicated uncertainty range of k . Clearly more precise determinations of this constant are necessary.

Direct Production

The intensity produced directly by electron excitation is calculated by combining the functions for ionization cross-section and for electron deceleration. The former is commonly given as:

$$Q_{K,L} = q_{K,L} (E/E_{K,L})^{-1} \ln(E/E_{K,L})$$

with $q_K = 7.92 \cdot 10^{-20}$ and $q_{L3} = 11.0 \cdot 10^{-20} [\text{cm}^2 \text{ keV}^2]$.

The value of q_{L3} is based on theoretical considerations. Recently Green and Cosslett⁹ have found that a larger value is in better agreement with experimental results. Consequently a value increased by about 30%, namely $q_{L3} = 14 \cdot 10^{-20} [\text{cm}^2 \text{ keV}^2]$ will be used in the succeeding calculations.

To describe the retardation of electrons along the path px the Bethe law is generally employed:

$$dE/dpx = -(p_B/E) (Z/A) \ln(1166 E/J)$$

with $p_B = 7.85 \cdot 10^4 [\text{keV}^2 \text{ cm}^2]$

Duncumb and Reed¹¹ have shown that this expression can be approximated

very closely by

$$dE/dpx = -p_B S/E$$

with $S = (Z/A) \ln(1166 E_M/J)$ and $E_M = 0.5(E_O + E_{K,L})$.

A satisfactory formula for J is $J = 11.5 Z$ and this relationship will be used for the following calculations. However, a number of alternative formulae have been suggested (see Heinrich and Yakowitz¹²) and it should be noted that these produce differences of about 6% in the final value of S .

Using the above expressions the directly generated intensity is then:

$$I_{dir} = c_A (N_O/A) \omega_{K,L} R \int_{E_{K,L}}^{E_O} Q_{K,L} (dE/dpx)^{-1} dE$$

or, after integration,

$$I_{dir} = c_A (N_O/A) \omega_{K,L} (R/S) (q_{K,L}/p_B) (U_O \ln U_O - U_O + 1)$$

This formula is identical with the one used previously by the present author⁵ except that the factor $p_B/(R/S)$ was set constant at $p_B' = 1.5 \cdot 10^5$ [keV² cm²].

R takes account of radiation losses due to backscattering of electrons and is commonly evaluated after Bishop¹⁵. The intensity after target absorption, I'_{dir} , is obtained by applying the factor $f(\chi)$ so that $I'_{dir} = I_{dir} f(\chi)$.

Ratio of Indirect to Direct Production

Measurements of the ratio of indirectly to directly produced intensities have been reported by a number of authors and their results may be compared with calculated values obtained from the aforementioned formulae. The results of calculation and measurements are plotted in

Figure 2, the experimental values being those referred to in previous publications^{5,13}.

Two sets of calculated values are shown in Figure 2. The values marked 'abbreviated formula' were obtained from the expression for I_0' employing the large value of $k = 2.76 \cdot 10^{-6}$ in order to compensate

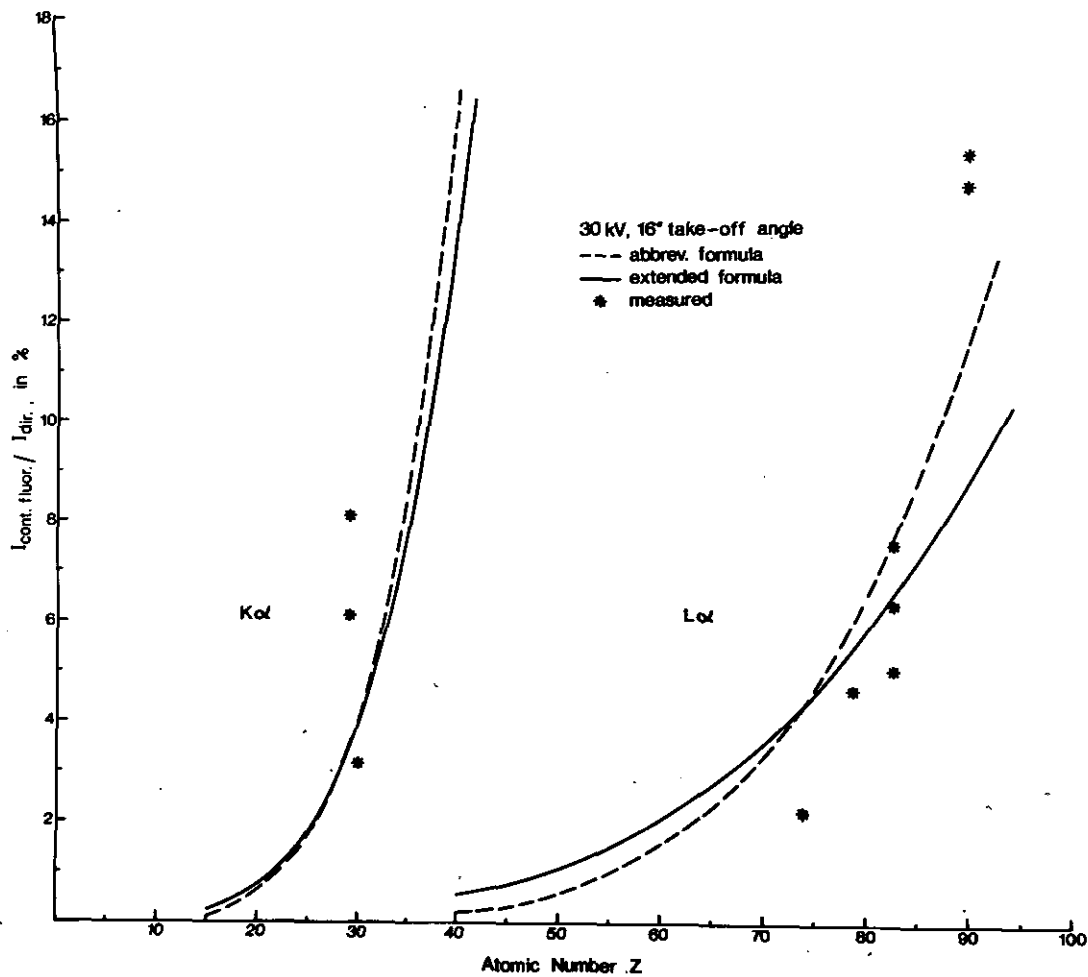


FIGURE 2: Comparison of Calculated and Measured Ratios of Indirectly to Directly Produced X-ray Intensities

for the omission of I'_U . For I'_{dir} the constant value $p'_B = 1.5 \cdot 10^5$ was used rather than $p_B S/R$. The plotted values were therefore derived from

$$I'_D/I'_{dir} = \text{const.} \propto A \bar{Z} H$$

with $H = (U_0 \ln U_0 - U_0 + 1)^{-1} \int_{E_{K,L}}^{E_0} (\mu_E^A/\chi) ((E_0 - E)/E) \ln(1 + \chi/\mu_E) dE$

and $\text{const} = 4.34 \cdot 10^{-6}$ or $2.45 \cdot 10^{-6}$ for $K\alpha$ or $L\alpha$ radiation respectively. This formula is the same as the one given earlier⁵ except that a smaller constant has been used for L radiation in accordance with the earlier discussion on Green and Cosslett's⁹ new ionisation cross-sections.

The 'extended formula' was obtained from the expression for I'_S with $k = 2.2 \cdot 10^{-6}$ and consequently the plot in Figure 2 is a representation of

$$I'_S/I'_{dir} = \text{const.} \propto A Z H(S/R)/f(\chi)$$

with $\text{const.} = 1.81 \cdot 10^{-6}$ or $1.02 \cdot 10^{-6}$ for K or L radiation respectively.

It should be noted that in contrast to the abbreviated formula, neither $f(\chi)$ cancels out nor is the result independent of R and S.

In the case of L radiation the assumption has been made that the fluorescence yields ω_{L3} are the same for electron and photon excitation and therefore cancel from the ratio of indirect to direct production. This is not strictly true because Coster-Kronig transitions are possible in this case. Using data given by Philibert¹⁴ it can be shown, however, that an error of not more than 3% is involved by neglecting these effects and this is considered unimportant in the context of the present discussion.

The Correction Formula

To eliminate the effect of the continuum fluorescence from

the measured intensity, the latter has to be divided by $1+\phi$, ϕ being the ratio of the continuum fluorescence intensity to the directly produced intensity. For ϕ either the abbreviated or the extended expression, discussion in the previous chapter, can be used. As mentioned, the basic difference is that the latter contains the absorption factor $f(\chi)$ and the atomic number factor R/S whilst the former does not. Usually the determination of the continuum fluorescence correction is part of a comprehensive computer program for correcting quantitative electron-probe results and the evaluation of $f(\chi)$ and R/S is carried out in conjunction with the absorption and atomic number correction procedures and therefore evaluation of the extended formula is accomplished without too much additional effort.

TABLE 1: Comparison of Abbreviated and Extended Continuum Fluorescence Corrections. $\theta = 75^\circ$, 20 kV

<u>Specimen</u>	<u>Standard</u>	<u>Radiation</u>	<u>Correction, %</u>	
			<u>abbrev.</u>	<u>extend.</u>
GaAs	As	AsK α	+1.92	+1.43
CuBiS ₂	Cu	CuK α	-5.43	-4.01
FeWO ₄	Fe	FeK α	-3.29	-2.76
(Mg,Ni) ₂ SiO ₄ , 1% Ni	Ni	NiK α	-5.70	-6.37

Table 1 gives correction factors calculated for a number of actual cases both according to the extended and the abbreviated version of the correction formula. It may be seen that the difference can amount to as much as 25% of the correction. However, since the continuum fluorescence correction is mostly quite small and rarely exceeds 5% the difference is generally within the limits of accuracy of measurement and does not affect the final results very seriously.

Recently Beaman¹⁶ has published a comparison of correction factors and found even greater differences than those indicated in Table 1. This is not unexpected because Beaman based his evaluation on Henoc's approach¹². It appears that Henoc did not include R-factors in his calculation and used an ionisation function which, according to Green and Cosslett¹⁷, is in less good agreement with experimental determinations than the one discussed earlier in this paper.

Common to the abbreviated and the extended version of the correction formula is the factor H which has to be evaluated by a complex integration procedure. Earlier work⁵ has shown, however, that a much simpler expression

$$H = (\mu_{K,L}^A / \mu_{K,L}) E_{K,L} (gU_o)^{-1} \ln(1+gU_o) \text{ with } g = \chi/\mu_{K,L} \text{ and } U_o = E_o/E_{K,L}$$

can be used instead without much loss in accuracy. Table 2 shows the difference in H between the short formula and the complete integration for several actual examples and demonstrates that there is no need to employ the complex expression.

TABLE 2: Difference Between Short Formula and Complete Integration, as Percentage of Correction Using Complete Integration

<u>Specimen</u>	<u>Standard</u>	<u>Radiation</u>	<u>KV</u>	<u>Difference</u>
GaAs	As	AsK α	20	-0.36
PtAs ₂	As	AsK α	20	-0.32
CuBiS ₂	Cu	CuK α	20	+0.31
FeWO ₄	Fe	FeK α	20	+0.98
(Mg,Ni) ₂ SiO ₄ , 1% Ni	Ni	NiK α	20	+1.33
40Cu - 60Au	Au	AuL α	20	+0.12
40Cu - 60Au	Cu	CuK α	20	-0.42
80Cu - 20Au	Au	AuL α	20	+0.37
80Cu - 20Au	Cu	CuK α	20	-0.49

To summarize, the correction formula for continuum fluorescence is

$$\phi = \text{const.} \cdot A \bar{Z} E_{K,L} (\mu_{K,L}^A / \mu_{K,L}) (gU_o)^{-1} \ln(1+gU_o)$$

with the constant being

either $1.75 \cdot 10^{-6} (S/R)/f(\chi)$ or $4.34 \cdot 10^{-6}$ for $K\alpha$ radiation and

either $1.02 \cdot 10^{-6} (S/R)/f(\chi)$ or $2.45 \cdot 10^{-6}$ for $L\alpha$ radiation,

depending on whether the extended or abbreviated form is preferred.

In the case of multielement targets there are usually several absorption edges between E_o and the critical excitation potential. How the correction formula is applied in such a case has been shown in a recent publication¹³.

Explanation of Symbols not defined in Text

- A - atomic weight of element A
- $E, E_o, E_{K,L}$ - energy in keV, E_o - electron excitation energy,
 $E_{K,L}$ critical energy for K- or L_3 - shell excitation
- c_A - concentration of element A in target
- \bar{Z} - mean atomic number of target = $\sum c_i Z_i$
- μ_E^A, μ_E - mass absorption coefficients of element A and compound specimen respectively, for radiation of energy E
- $\mu_{K,L}^A, \mu_{K,L}$ - mass absorption coefficients of element A and compound specimen respectively, at high energy side of absorption edge at $E_{K,L}$
- μ_A - mass absorption coefficient of compound specimen for measured radiation
- $\chi = \mu_A \cdot \text{cosec } \theta$. θ = X-ray take-off angle
- $\omega_{K,L}$ - K- or L_3 - shell fluorescence yields
- $s = (r_K - 1)/r_K$ for $K\alpha$ radiation and $s = (r_{L3} - 1)/(r_{L3} \cdot r_{L2} \cdot r_{L1})$
for $L\alpha$ radiation, r is absorption edge jump ratio.

REFERENCES

1. G. Springer and B. Rosner - Proc. V. Internat. Congress X-Ray Optics and Microanalysis (G. Möllenstedt and K.H. Gaukler eds.) Springer-Verlag, Heidelberg, 1969
2. J. Henoc, Etude 655, P.C.M., Centre National d'Etudes des Telecommunications, Issy-les-Moulineaux, France, 1962
3. M. Green, Proc. III. Internat. Congress X-ray Optics and Microanalysis (H.H. Pattee et al., eds.). Academic Press, New York, 1963, p. 361
4. S.J.B. Reed, Rev. Phys. Technol. 2, 107 (1971)
5. G. Springer, Neues Jahrb. Mineral. Abhandl. 106, 241-256 (1967)
6. P. Duncumb, P.K. Shields-Mason, C.da Casa, Proc. V. Internat. Congress X-Ray Optics and Microanalysis (G. Möllenstedt and K.H. Gaukler eds.). Springer-Verlag, Heidelberg, 1969
7. N.A. Dyson, Proc. Phys. Soc. 73, 924-936 (1959)
8. A.H. Compton and S.K. Allison, X-Rays in Theory and Experiment (p. 106). Van Nostrand, Princeton, 1963
9. M. Green and V.E. Cosslett, Brit. J. Appl. Phys. D, 1, 425-436 (1968)
10. T.S. Rao-Sahib and D.B. Wittry, Proc. VI. Internal. Congress X-Ray Optics and Microanalysis (G. Shinoda, ed.). Univ. Tokyo Press, 1972
11. P. Duncumb and S.J.B. Reed, Quantitative Electron Probe Microanalysis. U.S. Nat. Bureau Standards, Special Publication 298, 1968

(References Cont'd)

12. K.F.J. Heinrich and H. Yakowitz, *Mikrochimica Acta* 1970, p. 123-134
13. G. Springer, *Proc. VI. Internat. Congress X-Ray Optics and Micro-analysis* (G. Shinoda ed.). Univ. Tokyo Press, 1972
14. J. Philibert, *Metaux, Corrosion, Industries* 40, 157 (1964)
15. H.E. Bishop, *Brit. J. Appl. Phys.* D,1, 673-684 (1968)
16. D.R. Beaman and J.A. Isasi, *American Soc. Testing and Material, Special Techn. Publ.* 506, 1972
17. M. Green and V. Cosslett, *Proc. Phys. Soc.* 78, 1206-1214 (1961)

Die quantitative Bestimmung kleiner Konzentrationen
mit der Mikrosonde, Nachweisgrenzen und Untergrund

Th. Hehenkamp und J. Böcker

Institut für Metallphysik der Universität Göttingen

Abstract

The quantitative determination of small concentrations requires the precise determination of the background. This is usually accomplished by shifting the spectrometers to wavelengths on both sides of the characteristic line to be measured. Since this shift can introduce serious errors and is not feasible for energy dispersive analysis it was tried to use the formula of Kramers for the emission of Bremsstrahlung to determine the background in the channel of the characteristic line by substituting different pure elements for the specimen. This procedure would provide the background easily with sufficient accuracy, if the Bremsstrahlung is the most important component of the background and if a linear relationship between intensity and atomic number Z exists. Such a linear relationship has been used so far in literature and found experimentally by microprobe analysis of 17 different elements at $\lambda = 2.000 \text{ \AA}$ by Rao - Sahib and Wittry. Then, knowledge of the background would enable one to calculate easily the limit of detectability for any given combination of elements using the sensitivity function of the spectrometers and taking the statistical nature of the emission process properly into account. Since the relationship between Z and intensity is fundamental for such a calculation it was checked again for different wavelengths employing almost 30 elements in the range for Z from 6 to 83. It was found, however, that a simple linear relationship does not exist with sufficient accuracy over the entire range of Z , regardless, whether the measurements were made at very small overvoltages, where the usual corrections for absorption and backscattering become small, or at higher overvoltages applying different correction procedures. The deviations are in qualitative agreement with the formula of Kramers and check well with earlier measurements of Terrill. The procedure provides also some hints how to improve correction programs used for correcting characteristic intensities in quantitative microprobe analysis.

Bei Röntgenmessmethoden zur quantitativen Bestimmung von Probenzusammensetzungen ist die genaue Kenntnis der Untergrundintensität von Bedeutung. Erinnert sei hier an das Verfahren von Marshall und Hall ¹⁾, das ursprünglich für biologische Proben entwickelt wurde, die lokale Zusammensetzung dünner Schichten aus dem Peak-Untergrundverhältnis zu bestimmen, sowie an die Bedeutung und Schwierigkeit der richtigen Untergrundberücksichtigung bei der energiedispersiven Analysenmethode.

Hier soll dieses Problem im Zusammenhang mit der Bestimmung kleiner und kleinster Gehalte mit der Elektronenstrahlmikrosonde untersucht werden.

Eine häufig benutzte Technik der Untergrundbestimmung besteht in der linearen Interpolation zwischen Untergrundintensitäten auf beiden Seiten des gemessenen charakteristischen Peaks. Wenn man von dem damit verbundenen Zeitaufwand bei sukzessiven Messungen über einen Konzentrationsbereich einmal absieht, so sind vor allem erhebliche Fehlermöglichkeiten dieser Methode eigen. Die Intensität der charakteristischen Linie wird bei der nächsten Messung fehlerhaft, da es kaum möglich ist, das Spektrometer auf eine zuvor eingestellte charakteristische Wellenlänge exakt zurückzustellen. Weiterhin wird der Untergrund ungenau interpoliert, da die spektrale Intensitätsverteilung der Bremsstrahlung keine lineare Funktion der Wellenlänge ist und durch dicht benachbarte Peaks und Absorptionskanten zusätzlich verfälscht wird. Ausserdem ist die Zählausbeute des Spektrometers zu beiden Seiten der charakteristischen Linie unterschiedlich.

Neben solchen Fehlereinflüssen bei der Untergrundbestimmung hat man bei jeder Intensitätsmessung eine statistische Kennziffer, die Standardabweichung σ , zu betrachten. Der 3-fache Wert von σ gibt bekanntlich den Bereich an, in dem mit einer statistischen Sicherheit von 99,7% der zufällige Messfehler liegen wird. Bei Mikrosondenmessungen ist σ gleich der Wurzel aus dem Betrag N der Zählimpulse, wobei man N als Produkt einer Zählrate I und der Zähldauer t erhält. Um geringste Konzentrationen eines Fremdzusatzes mit einer Sicherheit von

99,7 % nachweisen zu können, muss bei gleicher Zählzeit t für Probe und Untergrund die Differenz der Messwerte $N_P = I_P t$ und $N_U = I_U t$ nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz mindestens

$$I_P t - I_U t = 3\sqrt{\sigma_P^2 + \sigma_U^2} \quad (1)$$

betragen. Mit N_P und N_U sind auch σ_P und σ_U praktisch gleich gross, so dass für die Nachweisgrenze gilt

$$I_P t - I_U t = 3\sqrt{2} \sigma_U = 3\sqrt{2} \sqrt{I_U t}.$$

Setzen wir voraus, dass die gemessenen Intensitäten bereits korrigiert sind, dann berechnet sich die Konzentration C_P der Probe aus dem Nettopeak $I_S t$ auf einem Reinstandard nach

$$C_P = \frac{I_P t - I_U t}{I_S t}.$$

Jetzt folgt für die kleinste noch nachweisbare Konzentration

$$C_{\text{Min}} = \frac{3\sqrt{2} \sqrt{I_U}}{I_S \sqrt{t}}. \quad (2)$$

Verwendet man als Standard statt eines Reinmetalls eine zusammengesetzte Probe, so ist I_S durch I'_S/C' zu ersetzen. Hierbei bedeutet I'_S die korrigierte Zählrate auf diesem Standard und C' dessen Konzentration. Ist es möglich, den Untergrundwert durch Mittelung aus einer Vielzahl von Einzelmessungen zu erhalten, so fallen in Gl.(1) σ_U und damit in Gl.(2) der Faktor $\sqrt{2}$ fort ²⁾.

Mit der Definition des Rauschabstandes R

$$R = I_S/I_U$$

folgt aus Gl.(2)

$$C_{\text{Min}} = \frac{3\sqrt{2}}{\sqrt{I_S R t}}. \quad (3)$$

Der hier benutzte Rauschabstand bezieht sich auf den Untergrund der Messprobe, nicht dagegen auf den des Standards. Es darf daher nicht der Rauschabstand aus Mikrosondentabellen eingesetzt werden, der sich üblicherweise auf den Reinstandard selbst bezieht. Bei der Messung einer bestimmten

charakteristischen Linie variiert also R sowohl mit den Matrixelementen als auch mit dem Prozentsatz des darin gelösten Fremdzusatzes, der bestimmt werden soll. Nur für sehr geringe Konzentrationen entfällt der zuletzt genannte Beitrag.

Hat man I_g auf dem Standard gemessen, muss für die Bestimmung der Nachweisgrenze C_{Min} noch der Rauschabstand bzw. der Untergrund auf der Probe bekannt sein. Dieser kann bisher nur im genannten Fall der extrem kleinen Fremdkonzentrationen ohne Verstellen des Spektrometers durch Messung auf der reinen Matrix genau bestimmt werden. Kennt man die Änderung des Untergrundes mit der Ordnungszahl, kann man zu einer allgemeinen Aussage über C_{Min} und R für eine beliebige Matrix kommen und auch für den Fall nicht verschwindender Konzentrationen ohne Verstellen des Spektrometers durch Messung auf einigen Reinetallen auf den Untergrund einer beliebigen Matrix schließen.

Im allgemeinen ist bei Mikrosondenmessungen der Untergrund fast ausschliesslich durch die Bremsstrahlung gegeben. Ihre Intensität I_v im Frequenzbereich zwischen ν und $\nu + d\nu$ kann nach der Theorie von Kramers ³⁾ und Experimenten von Kulenkampff ⁴⁾ gut durch Gl.(4)

$$I_v d\nu = i_0 \frac{8\pi}{3\sqrt{3}} \frac{e^2 h}{mc^3} Z (\nu_0 - \nu) d\nu \quad (4)$$

beschrieben werden, wobei i_0 die eingestrahlte Elektronenstromdichte und Z die Ordnungszahl des Anodenmaterials bedeuten. Ausser den Naturkonstanten e , h , m und c steht in Gl.(4) noch ein Zahlenfaktor l , dessen Betrag nach Kramers etwa 6,6 ist. Solange l als konstant anzusehen ist, sollte I_v der Ordnungszahl Z der Probe proportional sein. Seit der Entwicklung und Erprobung von Korrekturen für Röntgenstrahlintensitäten im Bereich der Mikrosondenmessungen war es naheliegend, Gl.(4) einer erneuten experimentellen Prüfung zu unterziehen, da zur Zeit der Messungen von Kulenkampff ⁴⁾ diese Verfahren noch nicht so vollkommen entwickelt waren. Rao-Sahib und Wittry ⁵⁾ haben Gl.(4) an 17 Elementen bei einer Wellenlänge von 2.000\AA und einer Beschleunigungsspannung von 30 KV bestätigt.

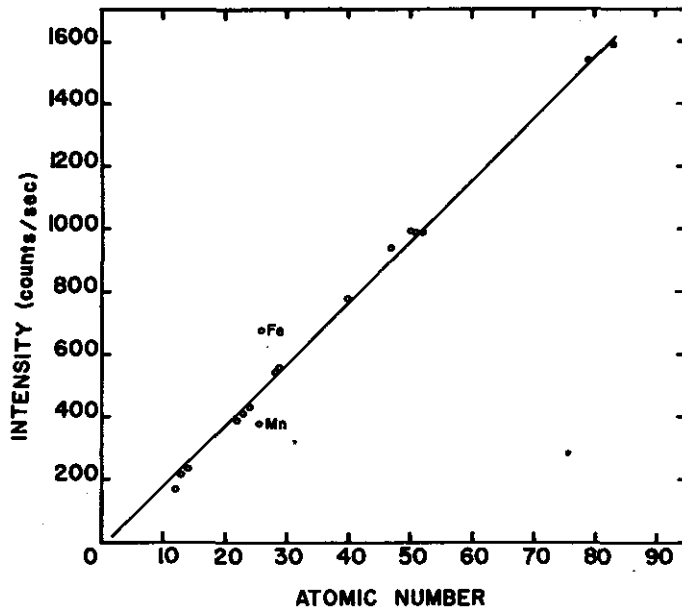


Abb. 1: Korrigierte Intensität der Bremsstrahlung bei 2.000\AA und 30 KV, aufgetragen gegen die Ordnungszahl (Rao-Sahib und Wittry ⁵⁾)

Abb.1 zeigt die Messwerte, die von diesen Autoren für Absorption und Ordnungszahleffekte mit Verfahren korrigiert wurden, die für charakteristische Röntgenlinien üblich sind. Man sollte demnach ohne Verstellen des Spektrometers den Untergrund einer beliebigen Probe durch Messung auf Reinmetallen und Interpolation auf die mittlere Ordnungszahl der Probe ermitteln können.

Entsprechend Gl.(4) müsste sich für eine bestimmte Linie der Rauschabstand R proportional $1/Z$ und die Nachweisgrenze C_{Min} proportional \sqrt{Z} verschlechtern. Man könnte nun sogar zu einer allgemeinen Aussage über die Nachweisgrenzen für beliebige Linien kommen, wenn man die Empfindlichkeitsfunktion der Spektrometer und die Statistik der Emissionsprozesse geeignet berücksichtigt.

Die Wichtigkeit der experimentellen Bestätigung des linearen Zusammenhangs zwischen I_v und Z nach Kramers ³⁾ liess es uns als notwendig erscheinen, die Messungen von Rao-Sahib und Wittry ⁵⁾ auf eine wesentlich grössere Zahl von Elementen, zusätzliche Wellenlängen und verschiedene Beschleunigungs-

spannungen auszudehnen. Eine genauere Betrachtung der Messwerte dieser Autoren in Abb.1 lässt nämlich erkennen, dass die Streuung der Messpunkte um die dort eingezeichnete Gerade nicht statistisch ist. Schliesslich war zu bedenken, dass die Korrekturmethode für eine charakteristische Strahlung nicht ungeprüft auf dieselbe Wellenlänge der Bremsstrahlung übertragbar ist, da z.B. diese noch in grösserer Probentiefe entstehen kann als die charakteristische Strahlung. So bedarf z.B. die Anregung der Kupfer- K_{α} -Linie von $1,542 \text{ \AA}$ einer Elektronenenergie von mindestens $8,978 \text{ KeV}$, eine Bremsstrahlung derselben Wellenlänge jedoch nur einer solchen von $8,04 \text{ KeV}$.

Es wurden Messungen an etwa 30 Elementen von $Z=6$ bis $Z=83$ bei 10, 20 und 30 KV Beschleunigungsspannung und verschiedenen Wellenlängen durchgeführt. Verwendet wurde eine Mikrosonde ARL-EMX-SM mit einem Abnahmewinkel von $52,5^{\circ}$. Der Strahlstrom betrug $0,55 \mu\text{A}$ und wurde mit einem Faradayzylinder gemessen. Streustrahlung und Reflexionen höherer Ordnung konnten durch Pulshöhendiskriminierung weitgehend unterdrückt werden, da die verwendeten Wellenlängen zuvor über charakteristische Linien eingestellt wurden. Bei der Messung der Bremsstrahlung blieben die zur Einstellung der Diskriminierung benutzten Elemente jeweils ausser Betracht.

Im Rahmen dieses Beitrages sollen die Ergebnisse für $\lambda = 1,66 \text{ \AA}$ gezeigt werden, entsprechendes ergibt sich aber auch für $\lambda = 2,75 \text{ \AA}$ ⁶⁾.

Abb.2 zeigt gemessene unkorrigierte Bremsstrahlungsintensitäten als Funktion der Ordnungszahl für die verschiedenen Beschleunigungsspannungen. Die periodisch schwankenden Massenabsorptionskoeffizienten beeinflussen deutlich und mit wachsender Spannung zunehmend den Kurvenverlauf. Am geringsten macht sich dieser Absorptionseffekt und auch der Korrekturfaktor für das Rückstreuen der Elektronen ⁷⁾ bei der kleinsten Überspannung (10 KV) bemerkbar. Aus dieser unkorrigierten Kurve deutet sich schon an, dass für grössere Z die Kramers'sche Formel nicht mit konstantem Proportionalitätsfaktor zu erfüllen ist.

Abb.3 zeigt dieselben Messwerte nach der Korrektur. Es wurde

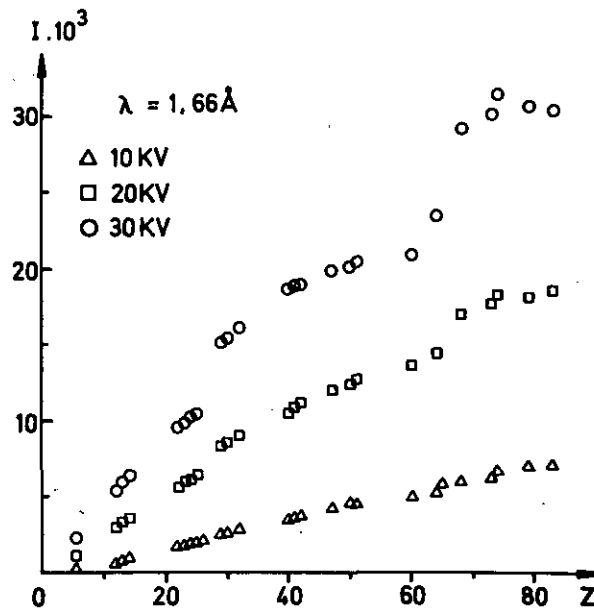


Abb. 2: Unkorrigierte Intensität der Bremsstrahlung bei $1,66 \text{ \AA}$, aufgetragen gegen die Ordnungszahl

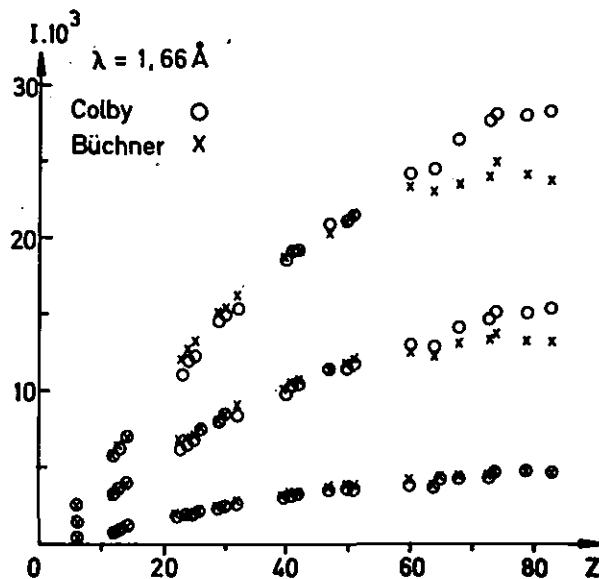


Abb. 3: Intensität der Bremsstrahlung bei $1,66 \text{ \AA}$ nach Colby⁸⁾- und Büchner⁹⁾-Korrektur, aufgetragen gegen die Ordnungszahl

nach zwei verschiedenen Methoden korrigiert. Das Programm von Colby⁸⁾ (MAGIC, Version 3), bildet die physikalischen Vorgänge der Erzeugung und Absorption von Röntgenstrahlen nach, während das Programm von Büchner und Pitsch⁹⁾ mehr empirische Beziehungen benutzt. Wie oben bereits erwähnt, wurden in beiden Programmen für die Korrektur der Bremsstrahlung die kritischen Spannungen der Emission statt der der Absorption benutzt. Es stellte sich aber heraus, dass die Korrekturfaktoren hiervon nicht nennenswert beeinflusst wurden. Aus Abb.3 ergibt sich, dass Colby und Büchner für 10 KV fast identisch korrigieren, während mit wachsenden Spannungen und Ordnungszahlen ab 60 deutliche Diskrepanzen zwischen beiden Korrekturverfahren auftreten. Unabhängig von der Frage der Anwendbarkeit solcher Programme auf Bremsstrahlungen, bietet sich dieses Verfahren in jedem Falle an, die verschiedenen Korrekturmethode über den gesamten Z-Bereich auf Unterschiede zu untersuchen. Selbst in Einzelprogrammen können dabei Fehler zutage treten, die bei den bisher üblichen Tests an Eichproben bekannter Zusammensetzung nur schwer zu entdecken sind. So konnte für MAGIC (Version 3) eine deutliche Verbesserung der Rückstreu Korrektur vorgenommen werden⁶⁾, die in Abb.3 bereits enthalten ist. Ein Test des geänderten Colby-Programms an stöchiometrischen Legierungen mit grossen Unterschieden in der Ordnungszahl z.B. Al Au und Al₂Au für 5 bis 30 KV hat danach zu erheblich besserer Übereinstimmung der korrigierten Messwerte mit der bekannten Zusammensetzung geführt. Die relativen Fehler sind stets kleiner als 4%. Ein entsprechender Test des Büchner-Programms ergab dagegen eine deutliche Überkorrektur für Al₂Au und gute Ergebnisse für Al Au.

Die nach beiden Verfahren korrigierten Intensitäten der Bremsstrahlung in Abb.3 lassen ebenso wie die bereits erwähnten Messungen bei kleiner Überspannung (10 KV) klar erkennen, dass die Gl.(4) von Kramers nicht mit konstantem Proportionalitätsfaktor gelten kann. Es liegt nahe, den dort enthaltenen Faktor l als Z-abhängig zu betrachten, da die Ableitung von Kramers³⁾ eine Variation von l mit Z und auch in sehr geringem Masse mit der Spannung U erwarten lässt. Diese Vermutung wird durch Experimente von Terrill¹⁰⁾ unterstützt,

dessen Messungen der Energieverluste von Elektronen beim Durchschlagen gekühlter Folien aus verschiedenen Elementen eine Berechnung von l -Werten gestatten ³⁾. Hiernach sollte dieser Faktor für Ordnungszahlen von 20 bis 40 relativ geringe Änderungen aufweisen. Kämen die relativen Abweichungen der eigenen Messungen von der Proportionalität zwischen I_v und Z allein durch $l(Z, U)$ zustande, so sollte diese Abhängigkeit für kleine und grosse Ordnungszahlen aus der Abweichung der Messwerte von einer Geraden durch den Bereich von $Z=20$ bis $Z=40$ gewonnen und mit Terrills l -Werten verglichen werden können. Es hat sich herausgestellt, dass eine Spannungsabhängigkeit so gewonnener l -Werte nach der Colby-Korrektur in Übereinstimmung mit der Ableitung von Kramers praktisch nicht vorhanden ist. Die l -Werte nach der Büchner-Korrektur weichen dagegen für 20 und 30 KV ab Ordnungszahl 60 deutlich von denen für 10 KV ab. Die auf diese Art gewonnenen l -Werte wurden für die Beschleunigungsspannungen von 10, 20 und 30 KV gemittelt und in Abb.4 gemeinsam mit Terrills geeignet normierten l -Faktoren gegen Z aufgetragen.

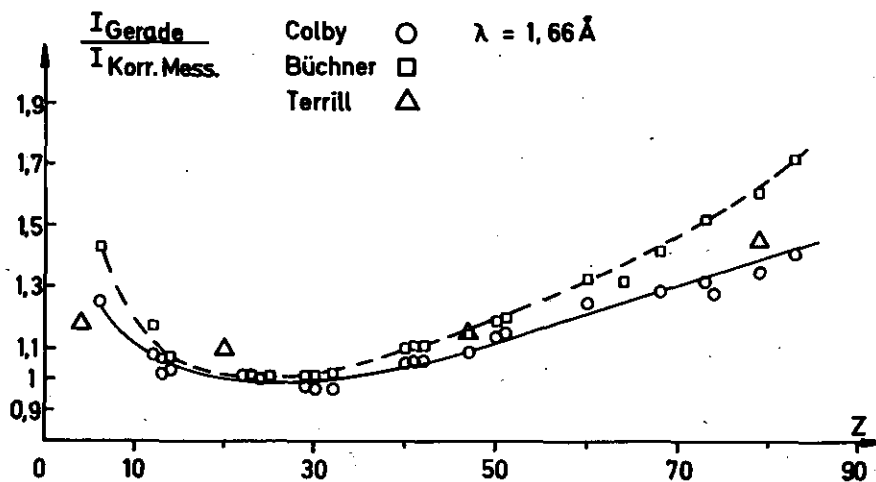


Abb. 4: l -Werte aus Gl.(4) nach Kramers ³⁾ in Abhängigkeit von der Ordnungszahl. Vergleich normierter Messwerte nach Terrill ¹⁰⁾ mit eigenen Ergebnissen aus Colby ⁸⁾- und Büchner ⁹⁾-korrigierten Intensitäten der Bremsstrahlung bei $1,66 \text{ \AA}$, gemittelt über die Beschleunigungsspannungen 10, 20 und 30 KV

Die Übereinstimmung mit Terrill ist zufriedenstellend, wobei die Colby-Werte für hohe Ordnungszahlen näher bei denen von Terrill liegen als die 1-Faktoren nach der Büchner-Korrektur. Für eine Wellenlänge von $2,75 \text{ \AA}$ gilt ein entsprechendes Ergebnis ⁶⁾.

Es kann daher festgestellt werden, dass im Gegensatz zur allgemein üblichen Beschreibung nach Kramers ³⁾ und Kulenkampff ⁴⁾, z.B. bei der Korrektur für Kontinuumsfluoreszenz (Hénoc ¹¹⁾), die Bremsstrahlung nicht über den gesamten Z-Bereich proportional zur Ordnungszahl zunimmt. Diese Aussage scheint qualitativ unabhängig von der Art des Korrekturverfahrens zu sein, sie lässt sich bereits aus den direkten Messwerten bei geringen Überspannungen erkennen. Eine genauere Kenntnis von $l(U, Z)$ ist nun wünschenswert. Hierzu müssten jedoch die Beiträge aus der Ordnungszahlkorrektur für Bremsstrahlung genauer untersucht werden, über die gegenwärtig noch wenig bekannt ist. Die Absorptionskorrektur dagegen kann glatt durchgeführt werden; obwohl der Absorptionseinfluss vor allem bei höheren Beschleunigungsspannungen deutlich hervortrat, wurde er in allen Fällen ⁶⁾ gut auskorrigiert.

Aus diesen Ergebnissen muss der Schluss gezogen werden, dass sich der Rauschabstand R und die Nachweisgrenze C_{Min} für grosse Ordnungszahlen offenbar in geringerem Masse als mit $1/Z$ bzw. \sqrt{Z} verschlechtern.

Die Ergebnisse von Rao-Sahib und Wittry ⁵⁾ ähneln qualitativ den hier gezeigten, was sich deutlicher sehen lässt, wenn eine andere Gerade in der beschriebenen Art durch die Messwerte mittlerer Ordnungszahlen gelegt wird.

Nach Fertigstellung dieser Arbeit erhielten wir eine Bestätigung des Autors von MAGIC zur Änderung der Rückstreu-korrektur. Seit 1971 ¹²⁾ existiert eine verbesserte Version 4 des Korrekturprogramms MAGIC, das diesen Punkt berücksichtigt.

LITERATUR

1. D.J. Marshall und T.A. Hall, Optique des Rayons X et Microanalyse, S. 374, Paris (1966)
2. H. Kaiser und H. Specker, Z.f.anal.Chemie 1, 46 (1956)
3. H.A. Kramers, Phil.Mag. 46, 836 (1923)
4. H. Kulenkampff, Ann.d.Phys. 69, 548 (1922)
5. T.S. Rao-Sahib und D.B. Wittry, Proc. 4th National Conference Electron Microprobe Analysis Pasadena, Calif., S. 2 (1969)
6. Th. Hehenkamp und J. Böcker, Mikrochim.Acta (Wien) Suppl.V (1973)
7. H.E. Bishop, Brit.J.Appl.Phys. ser. 2, 1, 673 (1968)
8. J.W. Colby, Adv. X-Ray Analysis 11, 287 (1968)
9. A.R. Büchner und W. Pitsch, Z.Metallkde. 62, 392 (1971)
10. H.M. Terrill, Phys.Rev. 21, 476 (1923)
11. J. Hénoc, Quantitative Electron Probe Microanalysis U.S.Dept. of Commerce Special Publication Nr. 298, 197 (1968)
12. 6th National Conference Electron Microprobe Analysis Pittsburgh, Pa., 1971

Errors in Electron Probe Microanalysis

Kurt F. J. Heinrich
Institute for Materials Research
National Bureau of Standards
Washington, D. C. 20234

Abstract

Errors in quantitative electron probe microanalysis are due to errors in the measurement of relative characteristic x-ray intensities and in the interpretation of the experimental measurements. The random errors in the x-ray measurement include those due to Poisson's statistics, but other sources must not be excluded from consideration. Systematic errors may be committed in the estimation of coincidence losses (dead-time) and background. Those arising in the evaluation of the data may be due to the theoretical models, or to the parameters and constants which enter the calculation. Satisfactory models require adjustment to empirical measurements, and improvement in the accuracy of electron probe microanalysis requires the performing of critical experiments which can lead to further adjustment of the models. It is also important to adjust the conditions of measurement so as to minimize the effects of uncertainties and errors in models and parameters.

Key words: Data reduction; electron probe; errors; microanalysis; x-ray measurement.

Introduction

Electron probe microanalysis occupies a special place in the characterization of materials because it has added to the parameters of importance in analytical chemistry - specificity, sensitivity, and accuracy - one which is unique to probe techniques: spatial resolution. While attempts of chemical characterization on a microscopic scale were performed previously in various ways - e.g., staining and decoration - the local analysis with the electron probe has opened new avenues to materials research which have proven extremely valuable.

For this reason, electron probe microanalysis would be a useful research tool even if it could provide qualitative information only. In many important applications, it is in fact used for qualitative or semiquantitative identification of the elemental components of a microscopic region or regions. Nevertheless, electron probe microanalysis can also yield quantitative analytical results of respectable accuracy; this has been of great importance in areas such as the determination of equilibrium phase diagrams and of the characteristics of interelement diffusion, as well as in the characterization of terrestrial and lunar minerals and rocks.

Analytical Procedure

The x-ray intensities in the electron probe are evaluated by comparing the characteristic emissions from the specimen with those of appropriate standards. This comparison requires a correction for the limited time-resolution of x-ray detectors (dead-time correction) [1], and the separation of the characteristic emission from other signal sources (background correction), mainly from the fraction of continuous emission which the limited wavelength resolution of the spectrometer cannot separate from the characteristic emission.

But the characteristic emission of an x-ray line is, in the general case, composed of three sources: direct or primary emission, I_p , fluorescent emission due to the excitation by characteristic lines, ΣI_f , and fluorescent

emission due to excitation by the continuum, I_c . The summation ΣI_f indicates that more than one characteristic line can produce fluorescent emission of another line. Furthermore, each of these radiations, in the standard as well as in the specimen, has been attenuated during emergence from the specimen by a factor which we will denote f , with the appropriate subscript (f_p , f_f , f_c). The attenuation factor for primary radiation, f_p , is commonly denoted by the symbol $f(\chi)$. If we superscript the parameters corresponding to the specimen with an asterisk, and those of the standard with s , and denoting intensities before attenuation with an apostrophe ('), we obtain the following expression for the characteristic x-ray intensity ratio, k :

$$k = \frac{I'_p {}^* f_p {}^* + \Sigma I'_f {}^* f_f {}^* + I'_c {}^* f_c {}^*}{I'_p {}^s f_p {}^s + \Sigma I'_f {}^s f_f {}^s + I'_c {}^s f_c {}^s} \quad (1).$$

The purpose of the analysis is to determine the concentration of the emitting element and, hence, the specimen composition. This is achieved by establishing, by means of theory and empirical adjustment, equations which relate the parameters in equation (1) to the composition of the specimen. By means of these equations, commonly called "corrections", the weight fractions, C , of the emitting elements, are determined from the corresponding relative intensities, k .

Although the weight fraction ("concentration") of the emitting element is not explicit in equation (1), the primary generated intensity, I'_p , which is by far the largest fraction of the total generated intensity, is approximately proportional to the weight fraction, as was first postulated in Castaing's "first approximation" [2]. This approximate proportionality between primary emission and concentration is largely the result of compensatory effects; however, its validity has frequently been overestimated, and a fundamental "law of x-ray emission" assumed to be expressed by it. Deviations from this postulated model were treated by "corrections" in order to reduce the real behavior of targets to this ideal model.

It is traditional, though not particularly practical, to distinguish an "atomic number correction", an "absorption correction", and a "fluorescence correction" in the form of multiplicative factors:

$$C = k \cdot F_Z \cdot F_A \cdot F_F \quad (2)$$

where F_Z , F_A , and F_F are, respectively, the atomic number correction factor, the absorption correction factor, and the fluorescence correction factor [3]. If one chooses to use an element as a standard - so that the $I'_f{}^s$ terms vanish since there is practically no fluorescence by lines in pure elements - and if one ignores the fluorescence caused by the continuum, then equation (1) transforms to

$$k = \frac{I'_p{}^*}{I'_p{}^s} \cdot \frac{f_p{}^*}{f_p{}^s} \cdot \left(1 + \frac{\sum I'_f{}^* f_f{}^*}{I'_p{}^* f_p{}^*}\right) \quad (3)$$

and in this case one can define the correction factors as follows:

$$F_Z = \frac{I'_p{}^s}{I'_p{}^*} \cdot \frac{1}{C}, \quad F_A = f_p{}^s / f_p{}^*, \quad F_F = \frac{1}{1 + \frac{\sum I'_f{}^* f_f{}^*}{I'_p{}^* f_p{}^*}} \quad (4).$$

This formulation of the data reduction procedure is, however, contrived - it does not really separate the absorption and "atomic number" effects (they enter the expression for F_F) from the fluorescence effects, and it is impractical for composite standards and when the fluorescence due to continuous radiation is taken into account. The fact that the concentration C appears explicitly in equation (2) is no real advantage since the correction factors are also dependent on the specimen and standard compositions, so that an iteration procedure is needed to obtain the composition of the specimen [4].

Random Errors and Counting Statistics

It follows from the preceding that the accuracy of the analytical result will be limited by errors in the measurement of the relative intensity, k , and in the data reduction calculation ("correction"), which involves the computation of the terms of equation (1) and the iterative process.

The errors committed in the measurement of x-ray intensities are largely, but not entirely, random errors which effect the precision of the measurement and can be expressed by statistics such as the standard deviation, σ . Such errors are revealed by repeated measurement, under presumably identical conditions, of an x-ray intensity. It is also customary, and very useful, to predict the theoretical standard deviation of such a measurement on the basis of Poisson's statistics [5]. The laws of counting statistics predict that, for a large number of counts and in absence of sources of variation other than the counting statistics, the standard deviation of the number of counts in a single measurement is equal to the square root of the number of counted pulses:

$$\sigma_N = \sqrt{N} \quad (5).$$

By combination of standard deviation of counts, according to the laws of propagation of error [6], the precision of a measurement involving several intensities or the lower limit of detection of a procedure can be predicted. It must be emphasized, however, that the estimates based on Poisson's statistics presume the absence of other sources of error - such as drift or systematic errors - and are, therefore, always optimistic limiting estimations. In fact, as one increases the precautions to diminish the effects of counting statistics, the remaining limitations of precision and accuracy become prevalent. It is therefore quite improper to accept as real, the theoretical errors and the theoretical limits of detection derived from counting statistics without verifying experimentally that other sources of inaccuracy can indeed be neglected.

Systematic Errors in the Determination of X-ray Intensities

Systematic errors committed in the measurement of x-ray intensities can frequently, but not always, be neglected. There are two main circumstances which may lead to such errors. The first stems from the omission of the dead-time corrections, or of errors in these corrections [1,7]. Such errors may be significant when measurements are performed at high count rates or when slow detectors, such as Geiger counters, are used. The analyst must be aware that the phenomena concerning coincidence losses depend on the characteristics of both the detector and of the associated electronics, and that, therefore, caution is advisable concerning the validity of general statements and suggested working rules.

Another potential source of systematic errors is the determination of the background level in the case of trace analysis. The complexity of the variations of continuum intensity has been discussed in the paper of Hehenkamp [8]. The degree to which errors in the estimation of the background affect the accuracy of the analysis depends on the line-to-background ratio; thus, in the analysis of major constituents, the problem is usually trivial. It is crucial, however, in the analysis of levels close to the theoretical limit of detection. Attention is needed particularly in the case of multi-element specimens in which the prediction of the background level, within the limits of accuracy required by the particular analytical problem, is difficult or impossible.

Errors in Models for Corrections

Careful analyses of specimens of well known composition show systematic (i.e., repeatable) errors which significantly exceed the random errors of measurement. These errors, which are attributable to failure of the data reduction procedure, are at present the limiting factor in the accuracy of electron probe microanalysis.

It is not surprising that such errors may be present in the models since currently accepted procedures proposed by different authors frequently produce results which are in disagreement by several percent. A critical study of the phenomena in a target bombarded by electrons indicates that it is impossible, at the present level of knowledge, to quantitatively predict the intensities of x-rays emitted from multi-element targets with the required accuracy. Besides, some of the known procedures would require more complexity in the calculation than most analysts are willing to undergo. It is easy to show that several simplifications and omissions presently used in quantitative schemes result in significant errors. This subject has been dealt with in detail elsewhere [4,9] with an indication of those models which seem to be most reliable at present.

Errors in Input Parameters for Corrections

Even if the models for calculating the functions for intensities used in equation (1) were accurately known, gross errors could frequently be caused by the uncertainty in our knowledge of physical constants and other parameters (mass absorption coefficients, x-ray emergence angles, etc.) which must be used to obtain the functions which give x-ray intensities and attenuation factors. The effect of such uncertainty can be estimated by applying the rules of error propagation [6] to the correction formulas [10]. Studies of this kind shed light upon the limits of accuracy one may ultimately expect from quantitative electron probe analysis. In some cases, such as in the determination of elements of atomic number below ten [11], one is forced to accept that the uncertainties preclude an accurate procedure, unless the standards have a composition close to that of the specimen. In other instances, however, it becomes obvious that the achievable accuracy depends largely upon a careful choice of operating conditions. This is particularly the case with the effects of attenuation of primary x-rays ("absorption correction").

The application of error propagation to the Philibert model for f_p yields the following equation:

$$\frac{\epsilon_f}{f_p} = \frac{\epsilon_\mu}{\mu}(1-f_p) \quad (6)$$

where ϵ_f is the error in f_p caused by the error ϵ_μ in the value of μ .

The relative error of the attenuation factor f_p is thus proportional to the relative error of the mass absorption coefficient, μ , and to the difference $(1-f_p)$. Since the observed primary x-ray intensity is proportional to f_p , the same relative error is applied to the intensity ratio, k (the effects of fluorescent radiation can be ignored here). If there is a large uncertainty in the mass absorption coefficient, the analyst will be well advised to choose conditions of analysis such as to reduce the difference $(1-f_p)$. He could do so by choosing another x-ray line of shorter wavelength (e.g., a K-line instead of an L-line), or by using a shallow electron beam incidence angle (which diminishes the depth of penetration, but creates other uncertainties and adversely affects the spatial resolution), or a larger x-ray emergence angle (which is desirable though the angle cannot be changed easily with a given instrument), or, finally, reduce the operating voltage and, hence, the electron penetration. It is advisable, as discussed in detail in reference [11], to reduce the operating voltage to a point where the attenuation factor for primary radiation, f_p , is 0.8 or larger. Where this is not possible, an error of 1% or larger would be caused by an error of 5% in the mass absorption coefficient even if the model of attenuation were perfect.

In general, for quantitative analyses, it is not advisable to operate at energies below 10 keV since the models for energy loss based on Bethe's law fail in this energy range, and since it is difficult to avoid errors in the measurement due to imperfections of the surface [12].

An analysis of the propagation of errors in the fluorescence correction [13] indicates that the fluorescent contribution only increases moderately with increasing x-ray emergence angle, and that otherwise this correction is not greatly dependent on parameters which the operator can choose. In the same manner, the uncertainties in the primary x-ray generation ("atomic number correction") [14] do not vary markedly with operating conditions. It is therefore advisable to adjust these conditions so as to minimize the possibility of significant errors in the absorption correction, which is in most cases the critical potential source of error.

Prospects of Improvement

As mentioned previously, a useful scheme of data reduction cannot be obtained merely by application of theoretical foundations without empirical adjustment; the equations which we use at present are, in fact, obtained by optimizing the fit of theoretical models to diverse sets of experimental results. One way of testing the efficiency of such models is to construct error diagrams indicating the result of analyses of a large number of specimens of known composition [15,16]. However, it is difficult to improve on the models only on the basis of such error distributions since in real specimens the effects of deceleration of electrons, of backscattering, of fluorescence, and of absorption coexist, and the danger of adjusting the wrong part of the model is very real.

Fortunately, it is possible to perform experiments which eminently test one specific part of the model. Such are the tracer experiments of Castaing and other investigators for the distribution in depth, the experiments of Green [17] for the determination of total absorption loss, and the experiments of several authors with non-diffused couples [18,19] which provide information about fluorescent excitation. Such

experiments frequently require special instruments, or lengthy and tedious preparation of special targets. Yet, the further refinement of our models depends on the performance of such critical experiments. There is hope that efforts in this direction will enable us to perform the data reduction in the future with an accuracy which will approach the precision of the relative x-ray intensity measurements.

References

1. O. R. Beaman, R. Lewis, and J. A. Isasi in Proc. 5th Internat. Congress on X-ray Optics and Microanalysis, G. Möllenstedt and K. H. Gaukler, Editors, p. 84, Springer-Verlag, Berlin (1969).
2. R. Castaing, Thesis, U. Paris (1951).
3. S. J. B. Reed, Review of Physics in Technology 2, 92 (1971).
4. K. F. J. Heinrich, Anal. Chem. 44, 350 (1972).
5. R. O. Müller in Spectrochemical Analysis by X-ray Fluorescence, Engl. Transl., p. 113, Plenum Press, New York (1972).
6. H. H. Ku, J. Res., National Bureau of Standards (U.S.) 70C (Engineering and Instrumentation), p. 331 (Nov.-Dec. 1966).
7. K. F. J. Heinrich, D. L. Vieth, and H. Yakowitz in Advances in X-ray Analysis 9, G. R. Mallett, M. Fay, and W. M. Mueller, Editors, p. 208, Plenum Press, New York (1966).
8. Th. Hehenkamp, this publication.
9. K. F. J. Heinrich, U.S. Natl. Bur. Stds. Tech. Note 521, U.S. Government Printing Office (Nov. 1970). (Also obtainable from the author.)
10. K. F. J. Heinrich and H. Yakowitz in Proc. 5th Internat. Congress on X-ray Optics and Microanalysis, G. Möllenstedt and K. H. Gaukler, Editors, p. 151, Springer-Verlag, Berlin (1969).

11. H. Yakowitz and K. F. J. Heinrich, *Mikrochim. Acta*, p. 182 (Jan. 1968).
12. K. F. J. Heinrich, R. L. Myklebust, S. D. Rasberry, and R. E. Michaelis, "Preparation and Evaluation of SRM's 481 and 482 Gold-Silver and Gold-Copper Alloys for Microanalysis", U.S. Natl. Bur. Stds. Special Publication 260-28, U.S. Government Printing Office (August 1971).
13. K. F. J. Heinrich and H. Yakowitz, *Mikrochim. Acta*, p. 905 (Sept. 1968).
14. K. F. J. Heinrich and H. Yakowitz, *Mikrochim. Acta*, p. 123 (Feb. 1970).
15. D. M. Poole in Quantitative Electron Probe Microanalysis, K. F. J. Heinrich, Editor, Natl. Bur. Stds. Special Publication 298, p. 93, U.S. Government Printing Office (Nov. 1970). (Available from the author.)
16. J. Philibert in Proc. 5th Internatl. Congress on X-ray Optics and Microanalysis, G. Müllenstedt and K. H. Gaukler, Editors, p. 114, Springer-Verlag, Berlin (1969).
17. M. Green, Thesis, Cambridge University, England (1964).
18. S. B. R. Reed and J. V. P. Long in X-ray Optics and X-ray Microanalysis, H. H. Pattee, V. E. Cosslett, and A. Engström, Editors, p. 317, Academic Press, New York (1963).
19. F. Maurice, R. Seguin, and J. Hénoc in X-ray Optics and Microanalysis, R. Castaing, P. Deschamps, and J. Philibert, Editors, p. 357, Hermann, Paris (1966).

Die Ordnungszahlkorrektur bei massiven
Materialien und dünnen Schichten

E. Preuss

Institut für Technische Physik der Kern-
forschungsanlage Jülich GmbH, 517 Jülich
Postfach 365, BRD

Abstract

In the first chapter the atomic number correction for homogeneous, bulk samples is described, following the theory of Duncumb and Reed and that of Philibert, Tixier et al. respectively.

In the second chapter the atomic number corrections for thin films are considered. There are three types of thin films: Monatomic layers, films having several atomic layers and thick films being in the penetration range of electrons. The latter case was already treated by Colby. For the two other types of thin films, formulae for the atomic number correction are derived. The electron back scattering of the substrate is important. Experimental results of Hutchins are explained by a simple model of electron back scattering. It is emphasized that a better correction could be obtained using Monte Carlo calculations for the energy distribution of back scattered electrons.

Einleitung

Bei der quantitativen Elektronenstrahl-Mikrosondenanalyse ist es ein übliches Verfahren, durch eine Vergleichsmessung zwischen den charakteristischen Röntgen-Strahlungsintensitäten der chemischen Elemente in der Probe und in einem Standard die Gewichtskonzentrationen der Elemente in der Probe zu bestimmen. Bei die-

sen Messungen bleibt die Beschleunigungsspannung und die Stromstärke des Sondenstromes unverändert. Um genügend Röntgenimpulse zu erhalten, wird die Beschleunigungsspannung etwa zwei bis drei Mal so groß gewählt wie die Anregungsspannung der Atome, die zur Emission der jeweiligen Linie notwendig ist. In erster Näherung ist nach Castaing die Gewichtskonzentration eines Elementes in der Probe C_1 proportional der charakteristischen Linienintensität dieses Elementes I_1 , die an der Probe gemessen wird (I_1 = Signal minus Untergrund). Entsprechendes gilt für den Standard (Index 0), bei dem die Gewichtskonzentration des Elementes bekannt ist. Es wird das Verhältnis dieser Größen, wobei sich die Proportionalitätskonstante herauskürzt:

$$\frac{C_1}{C_0} = \frac{I_1}{I_0} \quad (1)$$

Dies ist eine grobe Näherungsmethode um C_1 zu bestimmen. Genauer wird die unbekannte Gewichtskonzentration ermittelt, wenn an Stelle der gemessenen Intensität die primär angeregte charakteristische Röntgenintensität benutzt wird. Dazu muß die gemessene Intensität durch einen Korrekturfaktor $K_{1,0}$ dividiert werden. Dieser Faktor gibt das Verhältnis an von gemessener Linienintensität zu der primär angeregten Linienintensität. Aus Gleichung 1 wird dann:

$$\frac{C_1}{C_0} = \frac{I_1/K_1}{I_0/K_0} \quad (2)$$

Die Korrekturgröße $K_{1,0}$ wird aus folgender Formel berechnet:

$$K_{1,0} = (1+\gamma_{1,0}) \cdot (1+\psi_{1,0}) \cdot f(\chi) \cdot \frac{R_{1,0}}{S_{1,0}} \quad (3)$$

Auf der rechten Seite dieser Gleichung sind vier Korrekturfaktoren, die in der Literatur explizit dargestellt wurden. Der erste Faktor berücksichtigt die charakteristische Fluoreszenzanregung der verwendeten Linienstrahlung, der zweite Faktor die Fluoreszenzanregung durch Kontinuumsstrahlung. Der dritte Faktor

ist die "Absorptionskorrektur". Der vierte Faktor schließlich enthält die "Ordnungszahlkorrektur". Es berücksichtigt R die Rückstreuung und S die Abbremsung der Elektronen. Da der Massenschwächungskoeffizient der Röntgenstrahlung in diesen vier Korrekturgrößen enthalten ist, muß die unbekannte Gewichtskonzentration in Gleichung 2 iterativ ermittelt werden. Im allgemeinen werden dabei Großrechenanlagen benutzt.

Diese Rechenprozedur kann durch ein vereinfachtes Extrapolationsverfahren umgangen werden (1). Dabei wird die Tatsache benutzt, daß alle Korrekturgrößen in Gleichung 3 bis auf $S_{1,0}$ gleich eins werden, wenn die Beschleunigungsspannung der Elektronen des Sondenstrahls gleich der Anregungsspannung der Atome ist. Die auf diesen Fall extrapolierten Intensitätsmessungen brauchen nur für ein unbekanntes Element der Probe durchgeführt werden und nicht für alle unbekannten Stoffe in der Probe, wie bei dem obigen iterativen Verfahren.

Eine völlig andere Korrekturmethode, die sich von der hier beschriebenen Castaing'schen Methode loslöst, wird in diesem Konferenzbericht von Heinrich erläutert.

Im folgenden wird ausschließlich über die Ordnungszahlkorrektur berichtet. Die physikalischen Ableitungen der Formeln für massive Materialien und dünne Schichten sind sehr ähnlich. Obgleich die Ordnungszahlkorrektur an massiven Materialien in der Literatur bereits häufig beschrieben wurde, wird diese trotzdem hier explizit dargestellt. Dies geschieht aus verschiedenen Gründen. Einmal soll diese Korrektur transparenter dargestellt werden, zum anderen soll auf die Schwierigkeiten bei der Analyse von leichten Elementen mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde hingewiesen werden.

Die Ordnungszahlkorrektur an dünnen Schichten ist weniger bekannt. Es gibt in der Literatur nur eine geringe Anzahl von Arbeiten darüber, die durch einige eigene Überlegungen ergänzt werden. Auf die Berechnung von Monte-Carlo-Modellrechnungen für die Streuung von Elektronen wird hingewiesen.

Allgemein ist zu der Ordnungszahlkorrektur zu erwähnen, daß diese neben der Absorptionskorrektur die wichtigste Korrektur bei der quantitativen Mikrosondenanalyse ist. Insbesondere ist diese Korrektur durchzuführen, wenn die mittleren Ordnungszahlen von Probe und Standard erheblich voneinander verschieden sind. In allen Fällen wird hier vorausgesetzt, daß das Targetmaterial ein Metall ist, weil bei elektrisch und thermisch schlecht leitenden Stoffen Schwierigkeiten bei der Analyse auftreten können, z.B. durch eine Temperaturerhöhung und Ionenwanderung bei einer elektrischen Aufladung (2).

Kapitel I

Die Ordnungszahlkorrektur bei massiven Materialien

1. Die Abbremsung der Elektronen

Zum besseren Verständnis der physikalischen Ableitung der Formeln für die Ordnungszahlkorrektur kann die Abb. 1 behilflich sein. Dort ist die Bahn von zwei Elektronen aufgezeichnet, die in ein Target eindringen. Das Targetmaterial soll aus einer homogenen Mischung von zwei Atomarten bestehen, die mit A bzw. B bezeichnet werden. Die Elektronen fallen senkrecht auf die Probenoberfläche auf. Diese besitzen bei Elektronenstrahl-Mikrosonden eine Energie im allgemeinen zwischen 2 und 50 keV. Das linke Elektron bleibt im Target stecken, während das rechte Elektron zurückgestreut wird. Die Elektronen werden an den positiven Kernen der Atome gestreut und erhalten damit Richtungsabweichungen. Durch Zusammenstöße mit den Elektronen im Target erfahren die Elektronen einen Energieverlust. Dieser Energieverlust wird in Röntgen- bzw. Elektronen-Strahlungsenergie oder in Wärmeenergie umgewandelt. Wenn tiefere

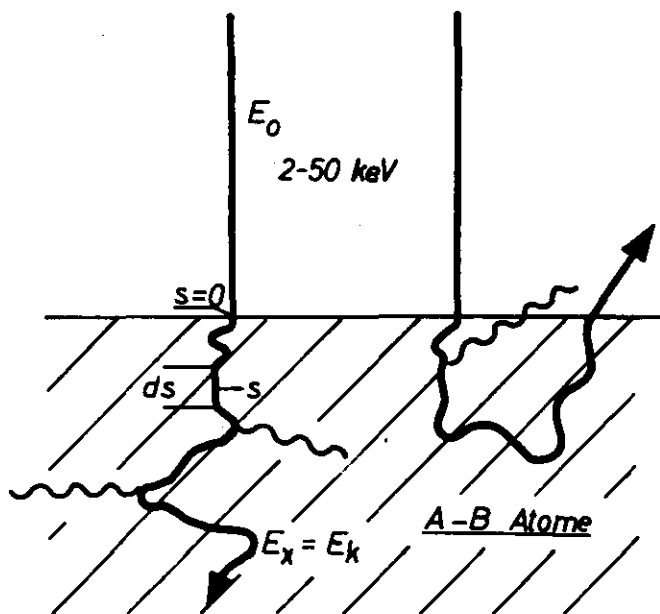


Abb. 1 Die Elektronenbahn im Target

Energieniveaus der Atome ionisiert werden, dann kann es zur Emission von charakteristischer Röntgenstrahlung kommen, wie es in Abb. 1 schematisch angedeutet wird. Auf seiner Bahn im Target, beginnend an der Oberfläche ($s = 0$), kann ein Elektron solange charakteristische Strahlung z.B. der A-Atome anregen, bis seine ursprüngliche Energie E_0 auf den Wert der Ionisationsenergie dieser Atome E_x abgesunken ist ($x = K, L, M, \dots$). Der differentielle Anteil der primären Linienintensität, die pro Elektron auf der differentiellen Wegstrecke ds an der Bahnstelle s bei den A-Atomen erzeugt wird, ist:

$$dI_A(s) = p \cdot \omega \cdot \left(C_A \cdot \rho \cdot \frac{N_0}{A} \right) \cdot Q_A^x(E) \cdot ds \quad (4)$$

Darin ist der Ausdruck in der Klammer die Anzahl der A-Atome pro cm^3 . Er enthält die Konzentration C_A der A-Atome, die Dichte ρ des Targetmaterials, die Avogadrosche Zahl N_0 und das Atomgewicht A der A-Atome. Wenn man diese Anzahl der A-Atome mit dem Ionisationsquerschnitt $Q_A^x(E)$ der Atome für stoßende Elektronen der Energie E und mit der Wegstrecke ds multipliziert, erhält man die Anzahl der ionisierten A-Atome auf diesem Wegelement.

Nicht alle ionisierten Atome führen zur Emission von Röntgenstrahlung. Wenn ein Elektron auf den leeren Platz in der Elektronenschale fällt, kann an Stelle eines Röntgenquantens z.B. auch ein Auger-Elektron emittiert werden. Abb. 2 zeigt die Strahlungsausbeute für Röntgenemission ω als Funktion der Ordnungszahl der Atome aufgetragen (3). Man erkennt, daß bei K-Strahlung die Strahlungsausbeute größer ist als bei L- oder M-Strahlung. Ferner ist bei leichten chemischen Elementen die Strahlungsausbeute wesentlich geringer als bei schweren Elementen. Das ist u.a. ein Grund, weshalb mit Elektronenstrahl-Mikrosonden geringe Konzentrationen von leichten Elementen schwieriger nachzuweisen sind als mit Auger-Elektronen. Die Strahlungsausbeute wird durch analytische Formeln von Burhop, Green u.a. als Funktion der Ordnungszahl Z dargestellt (4), (5), (6), (7). Zu beachten ist, daß bei leichten chemischen Elementen spezielle Formeln zu verwenden sind (8). Diese Kurven und Formeln für die Strahlungsausbeute (fluorescence

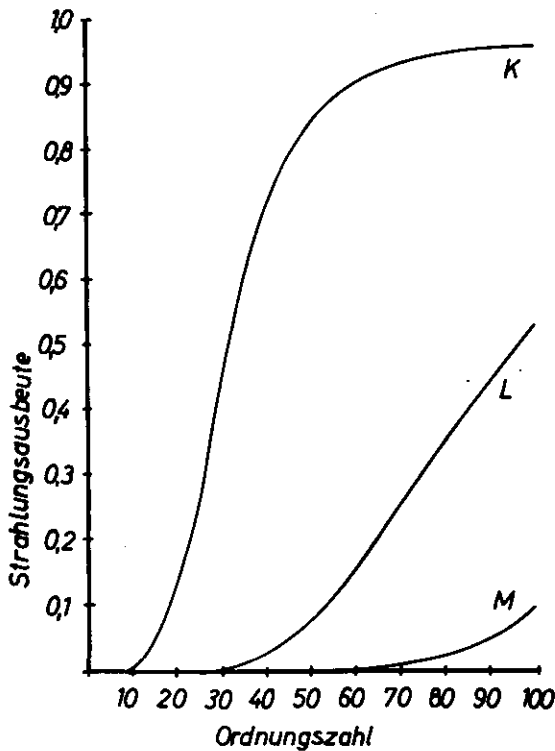


Abb. 2 Die Strahlungsausbeute

yield) dürfen nicht verwechselt werden mit ähnlichen Kurven und Formeln für die Fluoreszenz-Strahlungsausbeute (Literaturbezeichnung S), die im wesentlichen durch Kontinuumsstrahlung angeregt wird (9), (10).

Schließlich ist p in Gleichung 4 ein Proportionalitätsfaktor, der den prozentualen Anteil der A-Atome angibt, die ein Photon einer bestimmten Linie, z.B. der K_{α_1} -Linie aus der gesamten Anzahl der K-Linien emittieren (11), (12).

Die Intensität der primär emittierten charakteristischen Linienstrahlung pro Elektron erhält man aus einer Integration der Gleichung 4 über den Elektronenweg s von $s = 0$ mit der Anfangsenergie E_0 bis zur Endenergie E_x . Dabei wird Gleichung 4 etwas umgeformt:

$$I_A = R_A p \omega_C \frac{N_0}{A} \int_{E_0}^{E_x} \frac{Q_A^x(E)}{dE/d(\rho s)} dE \quad (5)$$

Die Integration wird über die Elektronenenergie E durchgeführt und nicht über den Weg s . Die Dichte ρ erscheint im Differential und bildet mit S die differentielle Massenschichtdicke $d(\rho s)$. Der Faktor R_A berücksichtigt die Rückstreuung der Elektronen. Pro Elektron wird ein gewisser Prozentsatz der Strahlung als Folge der Rückstreuung einzelner Elektronen in Abzug gebracht. Es ist:

$$R_A = \frac{\text{primäre Röntgen-Linienintensität mit Rückstreuung der Elektronen}}{\text{primäre Röntgen-Linienintensität ohne Rückstreuung der Elektronen}} \quad (6)$$

Die physikalische Ableitung eines analytischen Ausdrucks für diesen Faktor wird später ausführlich behandelt werden.

Die Formel für den Ionisationsquerschnitt für Elektronen geht auf einen nichtrelativistischen Ausdruck zurück, der von Bethe (1930) für den Stoß schneller Elektronen mit Atomen theoretisch abgeleitet wurde (13), (14).

$$Q_A^x(E) = \frac{\pi e^4 Z_x^2 b_x}{E_x^2 U} \ln \frac{4U}{B} \text{ [cm}^2\text{]} \quad \left| U = \frac{E}{E_x} \right. \quad (7)$$

Darin ist e die Elementarladung. Z_x ist die Anzahl der Elektronen auf dem Atomniveau x . Z.B. ist $Z_K = 2$ für alle Elemente und $Z_L = 1, 2$, resp. 3 für Li, Be resp. B. E_x ist die Anregungsenergie für das Atomniveau x . Nach Mott und Massey (15) ist für das K-Niveau $b_K = 0,35$ und für das L-Niveau $b_L = 0,25$. Die Konstante B hat für große Werte von U den Wert:

$$B = 1,65 \quad (8)$$

Bei Elektronenenergien E nahe der Ionisationsenergie E_x , d.h. für $U = 1$, muß der Stoßquerschnitt Null werden. Das wird erfüllt, wenn

$$B = 4 \quad (9)$$

gesetzt wird.

Ein Ausdruck für B , der sowohl bei großen als auch bei kleinem U gültig ist, wurde von Worthington und Tomlin gegeben:

$$B = 1,65 + 2,35 \exp(1-U) \quad (10)$$

Abb. 3 zeigt einen Vergleich des Einflusses der verschiedenen B -Werte auf den Kurvenverlauf des Ionisationsquerschnittes der K-Schale als Funktion von U (16). Die Kurve 1 ist für B aus Gleichung 8, die Kurve 2 für B aus Gleichung 10 und die Kurve 3 für B aus Gleichung 9 mit $b_K = 0,35 \cdot 1,73$. Daraus ist ersichtlich, daß für $B = 4$ der Kurvenverlauf insbesondere bei kleinen U -Werten gut an die experimentellen Werte angepaßt ist. Es ist also mit Gleichung 7 und 9

$$Q_A^x(U) = \frac{\text{const}}{U} \ln U \quad [\text{cm}^2] \quad (11)$$

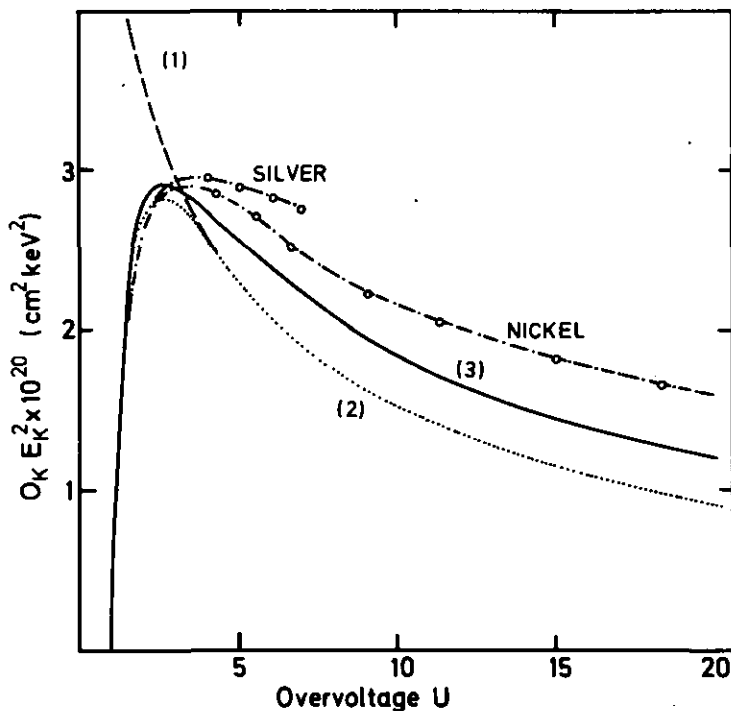


Abb. 3 Der Ionisationsquerschnitt im Vergleich mit experimentellen Werten

Für die K-Schale hat const den Wert von $7,92 \times 10^{-20}$. Bei großen Elektronengeschwindigkeiten ($E > 30$ keV) liegen die berechneten Ionisationsquerschnitte wesentlich unterhalb der experimentellen Kurven. Dies kann relativistischen Effekten zugeschrieben werden (15), (17).

Eine etwas modifizierte Form von Gleichung 11 wurde von Webster et al. (1931) angegeben (18).

$$Q_A^K(U) = \frac{\text{const}}{E_K^2 U^{0,8}} \ln U \quad [\text{cm}^2] \quad (12)$$

Im allgemeinen wird Gleichung 11 verwendet. Es ist zu bemerken, daß über den Ionisationsquerschnitt von leichten Elementen wenig bekannt ist. Dieser Ionisationsquerschnitt kann sich bei diesen in chemischen Verbindungen ändern.

Eine Formel für den Energieverlust schneller Elektronen wurde theoretisch von Bethe (1930) abgeleitet (13). Da die Energieabgabe an die Atomhüllenelektronen beim Stoß klein ist gegenüber der Energie des stoßenden Elektrons, kann der Abbremsungsprozeß als ein kontinuierlicher Energieabgabeprozess aufgefaßt werden. Für ein Target, das aus mehreren Stoffkomponenten zusammengesetzt ist, wird diese Gleichung

$$\frac{dE}{d(\rho s)} = - \frac{2\pi e^4}{E_x U} N \sum_{i=A,B,\dots} C_{iA_i} \frac{Z_i}{A_i} \ln \frac{P \cdot U \cdot E}{J_i} \left[\frac{\text{keV} \cdot \text{cm}^2}{g} \right] \quad (13)$$

Darin ist N die Anzahl der Atome pro cm^3 im Target. P ist ein Faktor, der nach Bethe im nichtrelativistischen Fall den Wert hat:

$$P = 2 \quad (14)$$

Für kleine Elektronenenergien ist im relativistischen Fall:

$$P = \sqrt{\frac{e}{2}} = 1,166 \quad (e = 2,718\dots) \quad (15)$$

Es ist noch nicht geklärt, welcher Wert von P bei der Elektronenstrahl-Mikrosondenanalyse der geeignetste ist (19). Im allgemeinen wird jedoch der letztere Wert bevorzugt:

In Gleichung 13 stellt der Summenausdruck eine Mittelwertbildung dar, wenn die Probe aus mehreren Elementen zusammengesetzt ist. Außer dieser ist in der Literatur noch eine andere Mittelwertbildung gebräuchlich (20):

$$\frac{dE}{d(\rho s)} = - \frac{2\pi e^4}{E_x U} N \left(\frac{Z}{A} \right) \ln \frac{P \cdot U \cdot E_x}{J} \left[\frac{\text{keV cm}^2}{g} \right] \quad (16)$$

wobei zu den einzelnen Mittelwertbildungen die Gewichtskonzentration C_i des jeweiligen Elementes benutzt wird.

Wie oben bereits erklärt wurde, beschreibt Gleichung 13 die Energieabnahme der Elektronen als einen kontinuierlichen Vorgang (continuous-slowing-down approximation = c.s.d.a.). In Wirklichkeit ist dieser Vorgang diskontinuierlich, quantenhaft. Eine bessere Approximationsgleichung für die Energieabnahme, insbesondere für Elektronenenergien nahe der Primärenergie E_0 wird durch eine nichtrelativistische Formel gemäß der Spencer-Fano-Theorie gegeben (21). Bei der Ableitung dieser Formel werden auch die größeren Quantenenergie-Verluste der Elektronen durch das Herauslösen von Sekundärelektronen und durch die Erzeugung von Bremsstrahlung berücksichtigt. Demzufolge ist der mittlere differentielle Weg ds pro Einheit des Energieverlustes (22):

$$\frac{ds}{dE} = (-K \{1 + \ln[4E(E_0 - E)/J^2] - \ln(E_0/E)\})^{-1} \quad (17)$$

Darin ist

$$K = 3,94 \cdot 10^4 \left(\frac{\rho Z}{A} \right) \frac{1}{E} \quad (18)$$

Ein Vergleich mit dem entsprechenden reziproken Ausdruck aus Gleichung 13 der c.s.d.a. liefert für Kupfer die beiden Kurven auf Abb. 4. In der Nähe der Primärstrahlenenergie E_0 ist der mittlere Weg der Elektronen gemäß der Spencer-Fano-Theorie

größer als nach der c.s.d.a.. Das resultiert daher, weil bei Elektronen mit Energien nahe bei E_0 eine kleinere Anzahl der in der Spencer-Fano-Theorie enthaltenen Energieverlustmechanismen wirksam werden. Im allgemeinen wird Gleichung 13 in der quantitativen Elektronenstrahl-Mikrosondenanalyse benutzt.

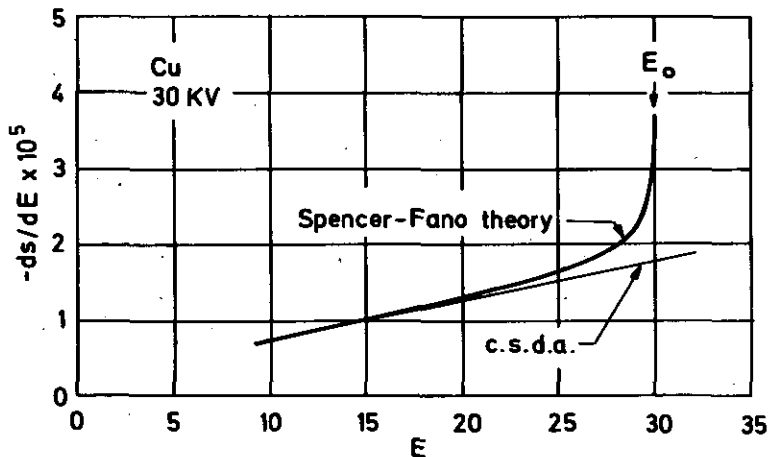


Abb. 4 Der mittlere Weg des Elektrons pro Einheit Energieverlust [cm/keV] gemäß der Spencer-Fano-Theorie und der c.s.d.a.

Für das mittlere Ionisationspotential J gibt es in der Literatur eine große Anzahl von unterschiedlichen Formeln. Bloch leitete aus dem Thomas-Fermi-Modell ab, daß J/Z den Wert von ungefähr 13,5 eV hat (23). Wilson berechnete für Aluminium den Wert (24):

$$J/Z = 11,5 \text{ [eV]} \quad (19)$$

Dieser Wert wird in der quantitativen Elektronenstrahl-Mikrosondenanalyse allgemein auch für andere Elemente häufig benutzt, so z.B. in dem Computerprogramm von Springer (25).

Ein weiterer Ausdruck für das mittlere Ionisationspotential ist von Berger und Seltzer (26) angegeben worden:

$$J/Z = 9,76 + 58,8 \cdot Z^{-1,19} \quad (20)$$

Diese Formel wird in dem Computerprogramm von Colby benutzt (27).

Ein dritter Ausdruck, der hier aufgeführt werden soll, ist von Duncumb und da Casa aus experimentellen Mikrosonden-Analysenergebnissen abgeleitet worden (28):

$$J/Z = 14 \cdot (1 - e^{-0,1 \cdot Z}) + 75,5/Z^{Z/7,5} - Z/(100+Z) \quad (21)$$

Abb. 5 zeigt zum Vergleich die Kurven von Gleichung 19, 20 und 21, als Funktion der Ordnungszahl des Atoms aufgetragen.

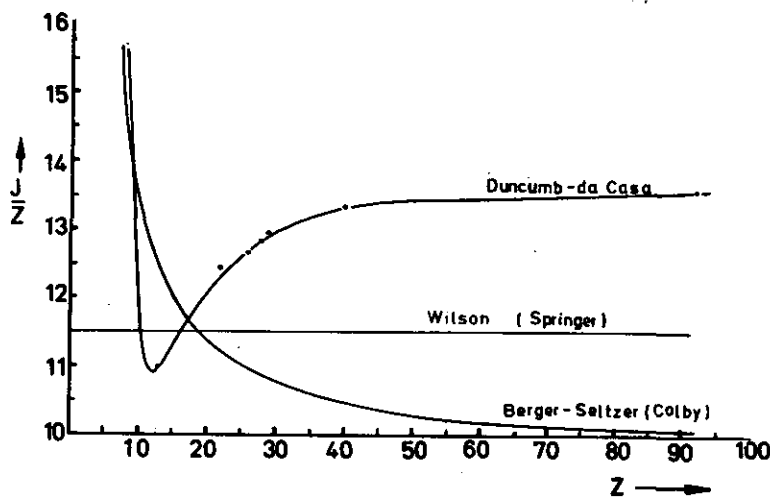


Abb. 5 Das mittlere Ionisationspotential des Atoms

Daraus ergibt sich, daß bei leichten chemischen Elementen die Kurvenverläufe stark divergieren und eine gewisse Unsicherheit in die Rechnungen gebracht wird. Zudem können chemische Bindungen eine Änderung des mittleren Ionisationspotentials hervorrufen (29). Außerdem ist zu beachten, daß in Gleichung 13 das mittlere Ionisationspotential niemals größer werden darf als $P.U.E_K$, da sonst eine Vorzeichenumkehr stattfinden würde, die eine Energiezunahme des Elektrons bedeuten würde.

Zur Berechnung des Integrals in Gleichung 5 gibt es zwei Wege. Bei dem ersten wird nach Duncumb und Reed (28) für die Abbremsung der Elektronen der folgende Ausdruck eingeführt:

$$dE/d(\rho s) = -S \cdot \frac{1}{E} \quad (22)$$

In S sind die Konstanten und das logarithmische Glied von Gleichung 13 enthalten. Deshalb ist S nur eine schwach von der Elektronenenergie E abhängige Funktion. Abbildung 6 zeigt den Kurvenverlauf von S als Funktion der Ordnungszahl Z (30). Daraus ist ersichtlich, daß auch bei großen Energieänderungen sich S nur unwesentlich ändert.

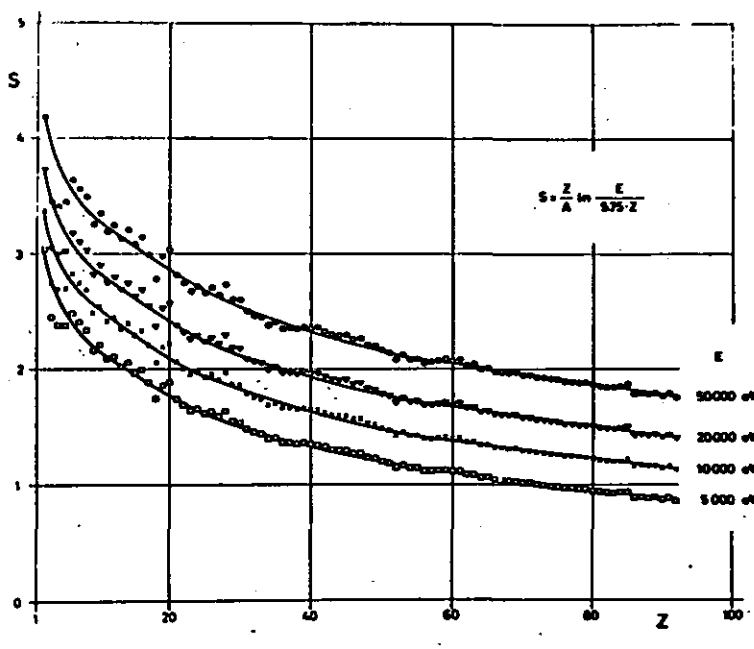


Abb. 6 Die Abbremskraft S als Funktion der Ordnungszahl Z .

Deshalb kann man statt Gleichung 22 näherungsweise schreiben:

$$dE/d(\rho s) = -\text{const} \cdot \frac{1}{U} \quad (U = E/E_x) \quad (23)$$

Für eine homogene Legierung zweier Stoffkomponenten A und B ist die Konstante S in Gleichung 22:

$$S_{AB} = \sum_{i=A,B} C_i S_i \quad (24)$$

mit

$$S_i = \text{const} \frac{Z_i}{A_i} \ln \frac{1,166 E_m}{J_i} \quad (25)$$

Darin ist E_m die mittlere Energie der Elektronen in dem Integrationsbereich von Gleichung 5:

$$E_m = \frac{E_o + E_x}{2} \quad (26)$$

Es ist hier einzufügen, daß die Mittelung für die Rückstreuung der Elektronen entsprechend durchgeführt wird:

$$R_{AB} = \sum_{i=A,B} C_i R_i \quad (27)$$

Mit Gleichung 22 und Gleichung 5 wird, wenn S als Konstante vor das Integral gezogen wird:

$$I_A = \text{const.} \cdot w \cdot C_A \frac{N_o}{A} \frac{R_A}{S_A} \int_{E_x}^{E_o} E \cdot Q_A^X(E) \cdot dE \quad (28)$$

Die Integrationsgrenzen wurden umgekehrt, um das negative Vorzeichen von Gleichung 22 zu berücksichtigen.

Für das Verhältnis der Linienintensitäten der Stoffkomponente A bei der aus den Elementen A und B zusammengesetzten Probe I_{AB} zu der Intensität der Stoffkomponente A im Standard I_A ergibt sich aus Gleichung 28:

$$\frac{I_{AB}}{I_A} = \frac{C_A \cdot R_{AB} / S_{AB}}{C_o \cdot R_A / S_A} \quad (29)$$

Das Integral in Gleichung 28 ist bei beiden Intensitäten dasselbe und kürzt sich zusammen mit den Konstanten in Gleichung 29 heraus. Daraus ist ersichtlich, daß eine zahlenmäßige Kenntnis der vorderen konstanten Faktoren beim Stoßquerschnitt nach Gleichung 7 und beim Energieverlust nach Gleichung 13 hier nicht notwendig ist. Die vereinfachte Formel 29 kann man benutzen, wenn eine Großrechenanlage nicht zur Verfügung steht.

Wenn eine Großrechenanlage aber vorhanden ist, ist es üblich,

die Formel von Philibert-Tixier u.a. zu verwenden (31), (32). Diese Formel folgt aus dem zweiten Weg, die Integration in Gleichung 5 durchzuführen, bei dem die Integration ohne Vereinfachungen erfolgt, also auch die Energieabhängigkeit des logarithmischen Terms berücksichtigt wird. Gleichung 5 wird umgeformt in:

$$I_A = p R_A \omega C_A \frac{Z_x^b x}{A} \int_1^{U_0} \frac{\ln U}{M \cdot \ln(UW)} \cdot dU \Big|_{U_0 = \frac{E_0}{E_x}} \quad (30)$$

mit

$$M = \sum_i C_i \frac{Z_i}{A_i} = \left(\frac{Z}{A}\right)_{AB} \quad (31)$$

und

$$W = \exp \left(\frac{\sum_i C_i \frac{Z_i}{A_i} \ln \frac{1,166 \cdot E_x}{J_i}}{M} \right) \quad (32)$$

Nach einer Integration von Gleichung 30 erhält man das Verhältnis der Linienintensitäten von Probe und Standard analog zu Gleichung 29 aus dem Ausdruck:

$$\frac{I_{AB}}{I_A} = \frac{C_A \cdot R_{AB} \cdot \left(\frac{Z}{A}\right)_A \cdot \left[(U_0 - 1) - \frac{1}{W_{AB}} \cdot \ln W_{AB} \cdot \{ \text{li}(U_0 W_{AB}) - \text{li}(W_{AB}) \} \right]}{C_O \cdot R_A \cdot \left(\frac{Z}{A}\right)_{AB} \cdot \left[(U_0 - 1) - \frac{1}{W_A} \cdot \ln W_A \cdot \{ \text{li}(U_0 W_A) - \text{li}(W_A) \} \right]} \quad (33)$$

Darin ist li das logarithmische Integral:

$$\text{li}(x) = C + \ln |\ln x| + \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(\ln x)^s}{s \cdot s!} \quad (34)$$

mit der Euler'schen Konstanten C:

$$C = 0,5772156649... \quad (35)$$

Die Gleichung 33 wird in den Computerprogrammen von Springer und Colby benutzt (25), (27).

Mit der Gleichung 29 bzw. 33 ist das Korrekturglied für die Ordnungszahlkorrektur in Gleichung 3 abgeleitet worden. Es fehlt nur noch die explizite Darstellung des Korrekturfaktors

R für die Rückstreuung der Elektronen.

2. Die Rückstreuung der Elektronen

Die Definitionsgleichung 6 für R kann umgeformt werden in

$$R = \frac{\text{1-primäre Röntgen-Linienintensität, die die rück-} \\ \text{gestreuten Elektronen erzeugen würden}}{1} \quad (36)$$

wobei die primäre Röntgen-Linienintensität ohne Rückstreuung der Elektronen 1 gesetzt wurde. Diese primäre Intensität pro Elektron berechnet sich aus Gleichung 5. Es wird aus Gleichung 36:

$$R = 1 - \frac{\int_{E_x}^{E_0} \eta(E) \int_E^{E_x} \frac{Q^x(E)}{dE/d(\rho s)} \cdot dE \cdot dE}{\int_{E_0}^{E_x} \frac{Q^x(E)}{dE/d(\rho s)} \cdot dE} \quad (37)$$

$\eta(E)$ ist die pro Elektron rückgestreute prozentuale, differentielle Elektronenzahl mit der Elektronenenergie E. Das Integral über diese Elektronen ist die pro Elektron des Sondenstrahls rückgestreute Elektronenzahl $\eta(Z)$, die eine Funktion der Ordnungszahl Z des Targetmaterials ist:

$$\eta(Z) = \int_{E=0}^{E_0} \eta(E) \cdot dE \quad (38)$$

Experimentell wurde diese rückgestreute Elektronenzahl von Kulenkampff und Spyra bzw. von Bishop ermittelt (33), (34), (35). Die Messungen dieser Autoren führten zu unterschiedlichen Ergebnissen, was auf apparative Einflüsse zurückzuführen ist. Die zeitlich etwas früheren Messungen der Energieverteilung der rückgestreuten Elektronen von Kulenkampff-Spyra wurden mit einer Meßzelle durchgeführt, die der Gitteroptik einer LEED-Apparatur entspricht. Die zuverlässigeren neueren Mes-

sungen von Bishop wurden mit einer Zylinderkondensator-Meßanordnung durchgeführt, die ähnlich der bei Augermessungen ist. Auf Abb. 7 ist der differentielle Anteil der rückgestreuten Elektronen als Funktion der Energie dieser Elektronen nach Bishop für senkrechte Einfallsrichtung des Primärelektronenstrahls auf die Targetoberfläche aufgetragen. Bei niedrigen Elektronenenergien sind die Sekundärelektronen abzusondern.

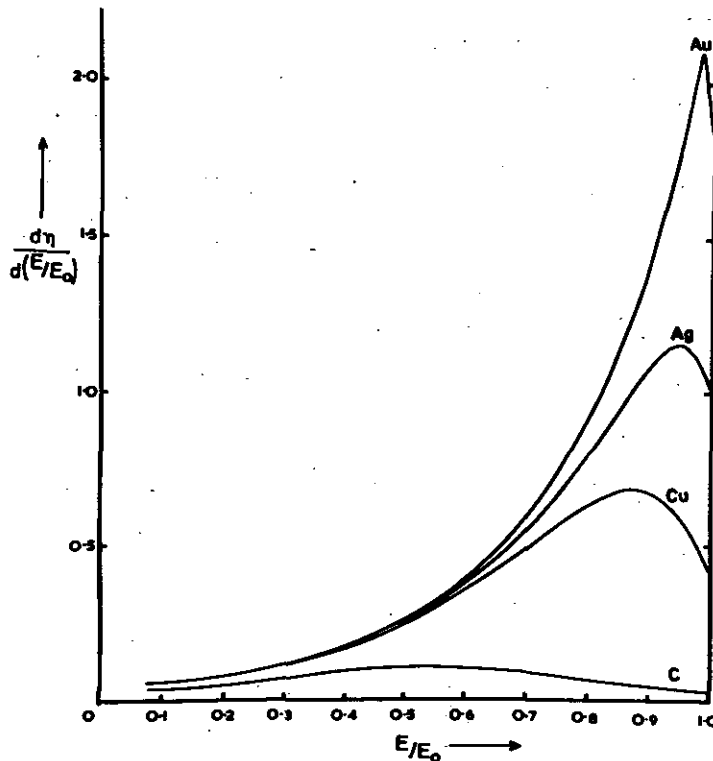


Abb. 7 Energieverteilung der rückgestreuten Elektronen (Bishop)

Aus diesen Kurven ist zu erkennen, daß schwere Elemente mehr energiereiche Elektronen zurückstreuen als leichte Elemente. Diese Kurven können auch durch Monte-Carlo-Rechnungen ermittelt werden, was insbesondere für schrägen Einfall des Sonenstrahls auf die Probenoberfläche von Interesse ist (s. Beitrag von Shimizu in diesem Konferenzbericht).

In Abb. 8 ist der prozentuale Anteil der rückgestreuten Elektronen als Funktion des Targetmaterials aufgetragen. Die Messungen ergeben, daß dieser Anteil bei allen Targetmaterialien von der Energie der einfallenden Elektronen in dem für Mikro-

sonden interessanten Energiebereich unabhängig ist (s. Abb. 9).

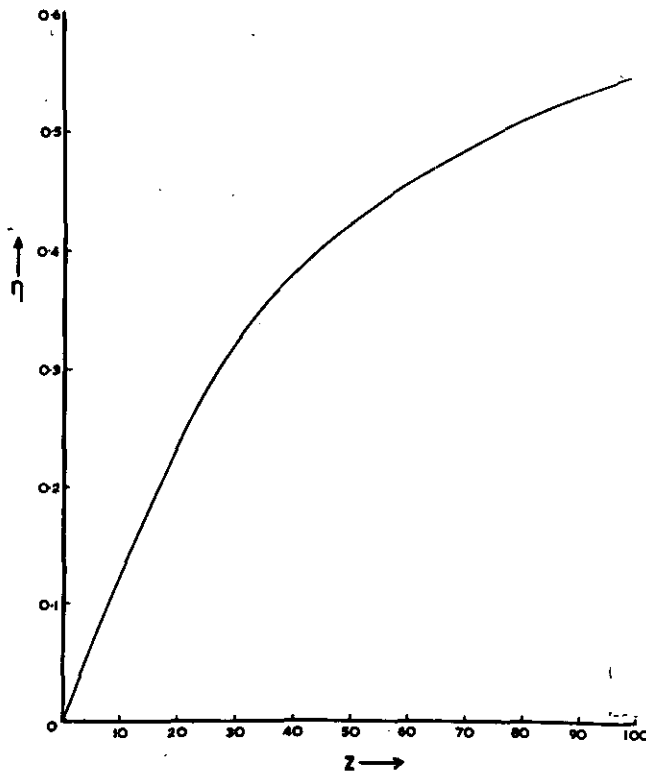


Abb. 8 Anteil der rückgestreuten Elektronen $\eta(Z)$ (Bishop)

Die Werte für R in Gl. 37 wurden von Duncumb und Reed mit den experimentellen Elektronenrückstreuwerten von Bishop berechnet. Dabei wurde der Stoßquerschnitt von Webster, Gl. 12, die Abbremsung der Elektronen nach Gl. 22, 24 und das mittlere Ionisationspotential nach Gl. 19 benutzt (28). Abb. 10 und Tabelle 1 enthalten diese R -Werte.

Daraus ist zu entnehmen, daß der Rückstreukoeffizient gegen eins konvergiert, wenn erstens die mittlere Ordnungszahl des Targets klein ist und zweitens U_0 gegen eins geht, d.h. die primäre Elektronenenergie E_0 gleich der Anregungsenergie E_x wird. Wichtig ist die Tatsache, daß diese R -Werte für alle charakteristischen Linien gelten. Das folgt daraus, weil in Gl. 37 die atomaren Konstanten des Stoßquerschnitts und der Abbremsung sich herauskürzen; ferner weil die Rück-

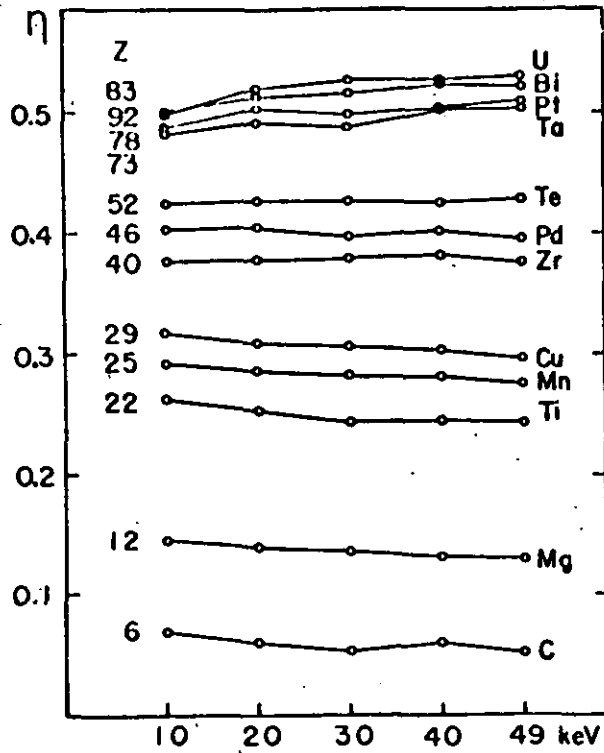


Abb. 9 Die Elektronenrückstreuung bei verschiedenen Elektronen-Primärstrahlenergien

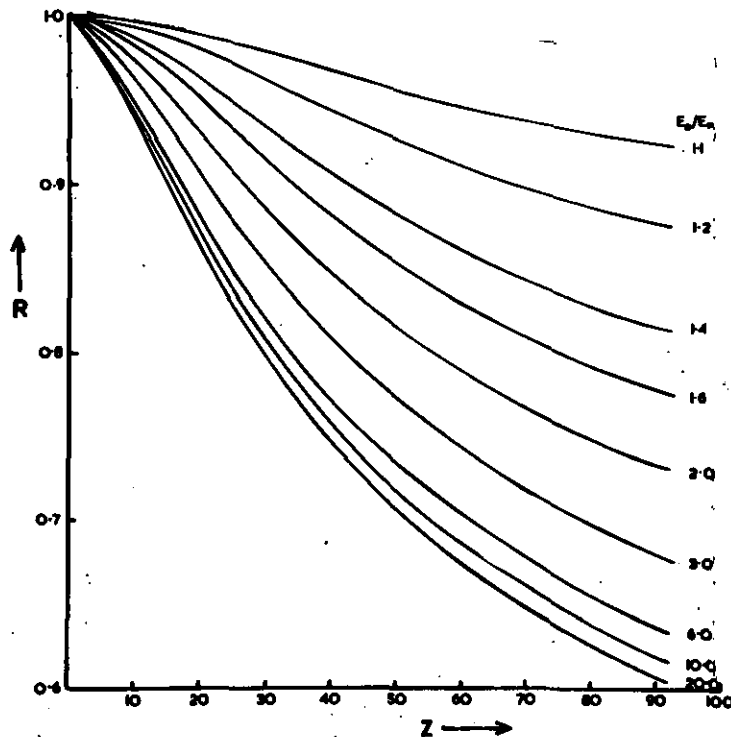


Abb. 10 Anteil der primären Linienintensität im Target nach Abzug der Verluste durch Elektronen-Rückstreuung

$Z \backslash 1/U_0$	0.01	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00
0.	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
10.	0.934	0.944	0.953	0.961	0.968	0.975	0.981	0.988	0.993	0.997	1.000
20.	0.856	0.873	0.888	0.903	0.917	0.933	0.948	0.963	0.977	0.990	1.000
30.	0.786	0.808	0.828	0.847	0.867	0.888	0.911	0.935	0.959	0.981	1.000
40.	0.735	0.760	0.782	0.804	0.827	0.851	0.878	0.907	0.938	0.970	1.000
50.	0.693	0.718	0.741	0.764	0.789	0.817	0.847	0.881	0.919	0.959	1.000
60.	0.662	0.688	0.713	0.737	0.764	0.793	0.825	0.862	0.904	0.950	1.000
70.	0.635	0.663	0.687	0.713	0.740	0.770	0.805	0.844	0.889	0.941	1.000
80.	0.611	0.639	0.665	0.691	0.718	0.750	0.785	0.826	0.874	0.932	1.000
90.	0.592	0.613	0.639	0.665	0.695	0.730	0.767	0.811	0.862	0.924	1.000
99.	0.578	0.606	0.634	0.661	0.691	0.725	0.763	0.806	0.858	0.921	1.000

Tabelle 1

Der Rückstreuoeffizient R als Funktion von $1/U_0$ und Z .

streukoeffizienten eine Funktion des Verhältnisses von primärer Elektronenenergie zur jeweiligen Anregungsenergie der Atome sind.

Aus Tabelle 1 ist zu erkennen, daß R bei konstanter Ordnungszahl Z sich fast linear mit $1/U$ verändert. Dadurch ist es möglich, mittels einer linearen Interpolation Zwischenwerte für R aus Tabelle 1 zu entnehmen.

In dem Computerprogramm von Colby werden die R -Werte von Duncumb und Reed durch einen analytischen Ausdruck fünften Grades in U_0 approximiert (27):

$$R\left(\frac{E_0}{E_x}\right) = a_{Z0} + a_{Z1} U_0 + a_{Z2} U_0^2 + a_{Z3} U_0^3 + a_{Z4} U_0^4 + a_{Z5} U_0^5 \quad (39)$$

mit

$$U_0 = \frac{E_0}{E_x} \quad (40)$$

Darin ist der Index Z die Ordnungszahl des jeweiligen chemischen Elements des Targets. Daraus folgt, daß in dem Computerprogramm für jedes Element 6 Koeffizienten a zu speichern sind, also bei 100 Elementen 600 Konstanten.

Eine Berechnung der R -Werte mit den Elektronenrückstreuungen von Kulenkampff und Spyra wurde von Springer durchgeführt (30). In Abb. 11 sind die Rückstreukoeffizienten nach den experimentellen Werten von Kulenkampff und Spyra (K.S.) bzw. Bishop (B.) aufgetragen (19). Die Kurven nach Bishop's Werten liefern wesentlich kleinere R -Werte als die Kurven nach den Werten von Kulenkampff-Spyra.

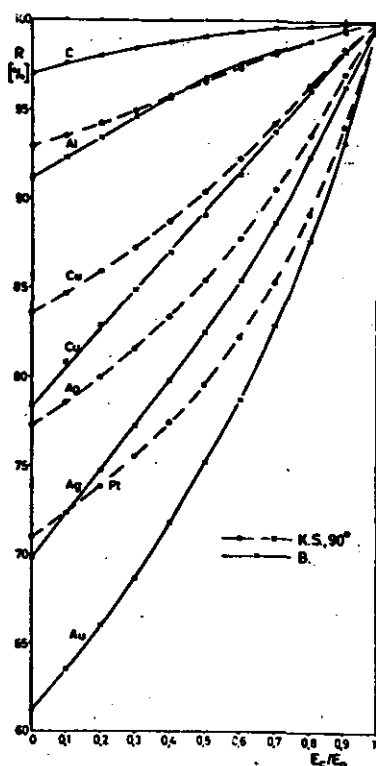


Abb. 11 Rückstreufaktoren als Funktion des Verhältnisses der kritischen Anregungsenergie ($E_c = E_x$) und der primären Elektronenenergie (E_0).

Springer benutzt für sein Computerprogramm zur Berechnung der Rückstreufaktoren einen Ausdruck 4. Grades in U_0 (25):

$$R \cdot \left(\frac{E_o}{E_x} \right) = a_o + a_1 \frac{1}{U_o} + a_2 \frac{1}{U_o^2} + a_3 \frac{1}{U_o^3} + a_4 \frac{1}{U_o^4} \quad (41)$$

Wie zu der Tabelle 1 erwähnt wurde, ist R eine fast lineare Funktion von $\frac{1}{U}$. Deshalb ist der analytische Ansatz von Springer Gl. 41 zweckmäßiger als der Ansatz von Colby Gl. 39.

Die Koeffizienten a in Gl. 41 werden für die verschiedenen Ordnungszahlen des Targetmaterials berechnet:

$$a_i = b_{0i} + b_{1i}Z + b_{2i}Z^2 + b_{3i}Z^3 + b_{4i}Z^4 \quad (42)$$

$i = 0, 1, 2, 3, 4$

Die Koeffizienten b sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

	b_{0i}	b_{1i}	b_{2i}	b_{3i}	b_{4i}
$i=0$	$+1,0088 \cdot 10^{-3}$	$-7,6070 \cdot 10^{-3}$	$-3,5702 \cdot 10^{-3}$	$+1,6329 \cdot 10^{-3}$	$-9,6521 \cdot 10^{-3}$
$i=1$	$-0,1134 \cdot 10^{-3}$	$+6,0271 \cdot 10^{-3}$	$+1,6222 \cdot 10^{-3}$	$-4,5936 \cdot 10^{-3}$	$+2,5267 \cdot 10^{-3}$
$i=2$	$-0,1447 \cdot 10^{-3}$	$+2,9326$	$-1,7636 \cdot 10^{-3}$	$+2,8558 \cdot 10^{-3}$	$-1,3294 \cdot 10^{-3}$
$i=3$	$-7,0753 \cdot 10^{-3}$	$-4,6855$	$+2,9116 \cdot 10^{-3}$	$-4,6797 \cdot 10^{-3}$	$+2,1597 \cdot 10^{-3}$
$i=4$	$+1,3735$	$+1,9015$	$-1,2703 \cdot 10^{-3}$	$+2,1144 \cdot 10^{-3}$	$-0,8423 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 2

Koeffizienten zur Bestimmung von a

Für die R-Wertberechnung mit einem Computer ist der Weg nach Springer günstiger als der Weg nach Colby, da weniger Konstanten zu speichern sind. Damit ist die Ordnungszahlkorrektur bei massiven Materialien in Gl. 3 aus den Gleichungen 29 oder 33 mit den analytischen Ausdrücken für R nach Gl. 39 oder 41 bzw. den Werten der Tabelle 1 berechenbar.

Chapter II

Atomic number correction for thin films

1. Introduction

For simplicity of description of the atomic number correction in the case of thin films, these films are classified in 3 types according to the thickness, d , of the film:

1. thin films ($100 \text{ \AA} < d < \text{electron penetration depth}$)
2. monatomic layers
3. films containing several atomic layers ($d < 100 \text{ \AA}$)

The magnitude of the film thickness, d , in case 1 and 3 depends on the elements in the target. All elements mentioned in the following part should be metals.

2. Thin films

Colby has already given several formulae for the atomic number correction of thin films (case 1) (3). In fig. 12 the electron paths in such a layer are given schematically.

This film contains the elements A and B. E_0 is the primary energy of the electrons, E_L is the mean energy of the electrons at the interface film - substrate and E'_L is the mean energy of the back scattered electrons. Following eq. 5 the primary intensity of the characteristic radiation of element A in the film is given by:

$$I_A = \rho \omega C_A \frac{N_0}{A} \left\{ R_{AB} \left(\frac{E_0}{E_L} \right) \int_{E_0}^{E_L} \frac{Q_A^x(E)}{(dE/d(\rho s))_{AB}} dE + \right. \\ \left. + \eta(s) R_{AB} \left(\frac{E_L}{E'_L} \right) \cdot \int_{E_L}^{E'_L} \frac{Q_A^x(E)}{(dE/d(\rho s))_{AB}} dE \right\} \quad (43)$$

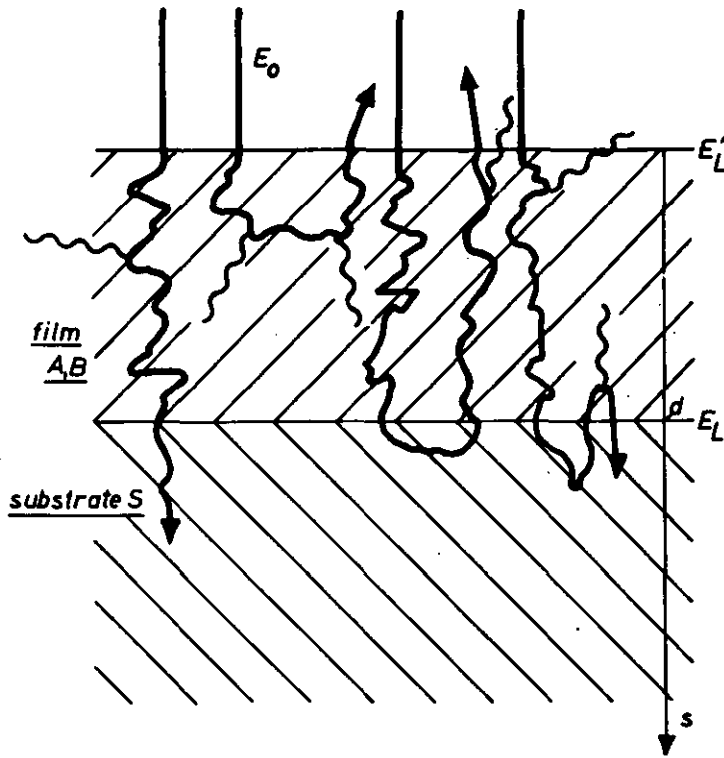


Fig. 12 Electron paths in a thin film on a substrate

where $\eta(s)$ is the electron back scattering factor of the substrate. The first term in the bracket describes the primary intensity of the characteristic radiation from the element A produced by an electron entering the film from the surface. The second term describes the corresponding intensity being produced by the fraction of the electrons per incident electron entering the film from the interface film - substrate.

Using eq. 5 and assuming that the back scattering factors R_{AB} in eq. 43 are equal, the ratio of the primary intensity from film and standard is with eq. 11, 23 and 43:

$$\frac{I_A}{I_0} = \frac{C_A R_{AB} \left\{ (U \cdot \ln U - U) \Big|_{U=E_L/E_x}^{U=E_0/E_x} + \eta(s) (U \cdot \ln U - U) \Big|_{U=E'_L/E_x}^{U=E_L/E_x} \right\}}{R_A (U \cdot \ln U - U) \Big|_{U=1}^{U=E_0/E_x}} \quad (44)$$

In this equation E_L and E'_L are determined using the relation of Thomson-Whiddington:

$$\rho \cdot d = \text{const} \frac{A}{Z} (E_0^n - E^n) \quad (45)$$

with $n = 3/2$ given by Castaing. The constant factor in this equation depends on the energy of the electrons. Colby puts for his special experimental arrangement:

$$E_L = (E_0^{\frac{3}{2}} - \frac{\rho \cdot d \cdot Z}{330})^{\frac{2}{3}} \quad (46)$$

and

$$E'_L = (E_0^{\frac{3}{2}} - \frac{\rho \cdot d \cdot Z}{165})^{\frac{2}{3}} \quad (47)$$

In eq. 47 the constant factor is half as much as in eq. 46 since the back scattered electrons traversed twice the thickness d of the film.

It is to be noted that the thickness of the film must be known. From these equations (44, 46, 47) and with table 1 the atomic number correction in the case of thin films may be calculated. In comparison with experimental results Colby gets at least semiquantitative results that are reasonably accurate and permit comparisons between extremely thin films.

3. Monatomic layers

It has been shown that x-ray intensities, even from monatomic layers of light elements, could be measured with special electron microprobes (36). In fig. 13 the electron paths through such a layer of element A on the substrate B are given schematically.

The x-ray intensity from element A is given by

$$I_{AB} = p \cdot N_A \cdot \omega \{ Q_A^X(E_0) + \int_{E_x}^{E_0} \eta_B(E) \cdot Q_A^X(E) \cdot dE \}$$

where N_A is the density of A-atoms, and $\eta_B(E)$ is the fraction

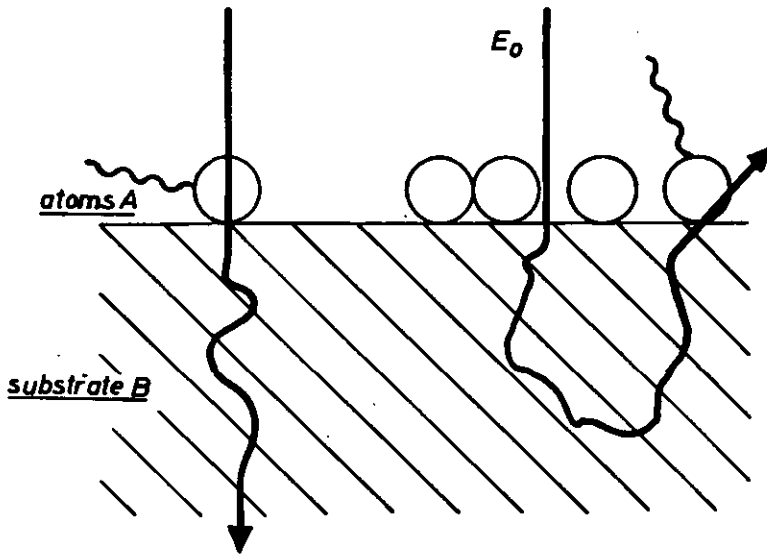


Fig. 13 Electron paths through a monatomic layer

of back scattered electrons from the substrate B. This fraction is not changed by the surface layer. Eq. 48 may be converted into a simpler expression using eq. 38 for the total back scattered electron fraction and the mean energy \bar{E}_B of all back scattered electrons:

$$\bar{E}_B = \frac{\int_{E_x}^{E_0} \eta_B(\bar{E}) \cdot E dE}{\int_{E_x}^{E_0} \eta_B(E) \cdot dE} \quad (49)$$

Thus the intensity ratio of the same film on substrate B and B' is:

$$\frac{I_{AB}}{I_{AB'}} = \frac{Q_A^x(E_0) + \eta_B Q_A^x(\bar{E}_B)}{Q_A^x(E_0) + \eta_{B'} Q_A^x(\bar{E}_{B'})} \quad (50)$$

or with eq. 11:

$$\frac{I_{AB}}{I_{AB'}} = \frac{\frac{E_x}{E_0} \ln \frac{E_0}{E_x} + \eta_B \frac{E_x}{\bar{E}_B} \ln \frac{\bar{E}_B}{E_x}}{\frac{E_x}{E_0} \ln \frac{E_0}{E_x} + \eta_{B'} \frac{E_x}{\bar{E}_{B'}} \ln \frac{\bar{E}_{B'}}{E_x}} \quad (51)$$

This intensity ratio can be measured with an electron microprobe since no absorption correction is necessary in the case that fluorescence excitation is negligible.

4. Films of several atomic layers

Fig. 14 shows schematically the electron paths through a film of several atomic layers. It is assumed that in these layers the electron energy loss and electron scattering is negligible. Assuming the directions of the electrons leaving the surface are equally distributed, the mean path of back scattered electrons in the film is twice the thickness of the film. This can be readily shown. In fig. 15 the hemisphere of the equally distributed directions of the back scattered electrons is shown.

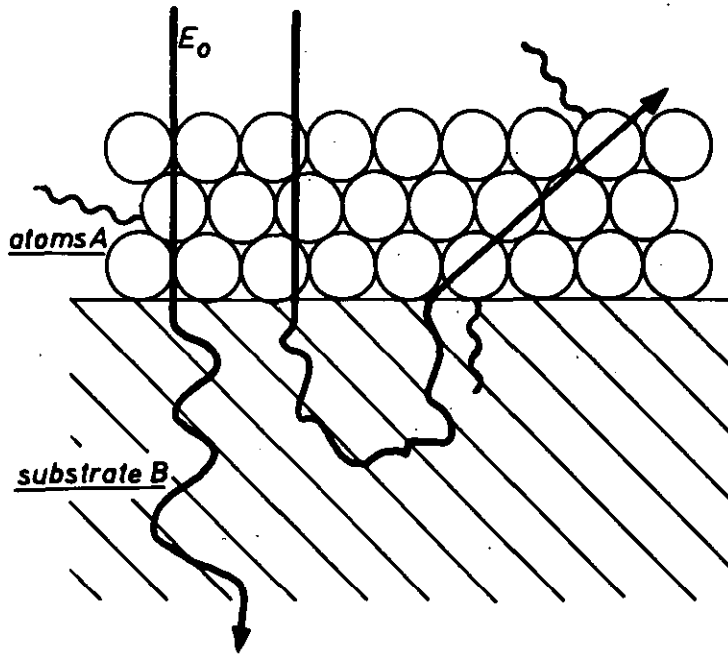


Fig. 14 Electron paths through several atomic layers

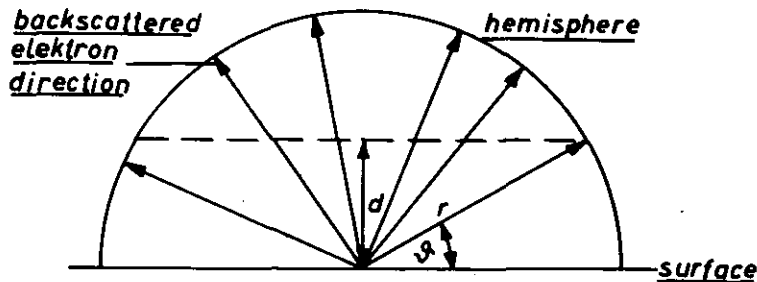


Fig. 15 Hemisphere of equally distributed directions of back reflected electrons

θ is the scattering angle corresponding to the mean path of the electrons. For this angle the surface of the spherical calotte is equal to the surface of the spherical segment:

$$2 \pi r d = 2 \pi r (r - d) \quad (52)$$

where r is the radius of the hemisphere and d is the height of the spherical segment. Thus it follows that

$$r = 2 d \quad (53)$$

The mean electron path is twice as long as the film thickness d . Therefore a factor 2 must be introduced for that part of the back scattered electrons contributing to the x-ray production in eq. 51.

$$\frac{I_{AB}}{I_{AB'}} = \frac{\frac{E_x}{E_o} \ln \frac{E_o}{E_x} + 2 \eta_B \frac{E_o}{E_B} \ln \frac{\bar{E}_B}{E_x}}{\frac{E_x}{E_o} \ln \frac{E_o}{E_x} + 2 \eta_{B'} \frac{E_o}{E_{B'}} \ln \frac{\bar{E}_{B'}}{E_x}} \quad (54)$$

This is the characteristic x-ray intensity ratio from a thin film of several atomic layers on the substrates B and B' respectively. If the substrate B' is a thin organic film then the back scattered electrons from this substrate can be neglected. In the case of a substrate B with a high atomic number the mean energy of the back scattered electrons \bar{E}_B is almost equal to the energy E_o of the incident electrons (see fig. 7). The ratio of the x-ray intensities is

$$\frac{I_{AB}}{I_A} = 1 + 2 \eta_B \quad (55)$$

This relation corresponds with the experimental results of Hutchins (see fig. 16)(37).

In Hutchins' work it was assumed that the back scattered electrons are not influenced by the thin film on the substrate.

In Fig. 17 the back scattered electron fraction from gold films on silicon substrate is shown. For thick films and low acceleration voltages the curves will approach readily the back scattered electron fraction of pure gold. In the thickness range of about 100 Å the back scattered electron fraction is almost the same as that of the silicon substrate.

The back scattering, absorption and transmission of electrons in copper films is shown in fig. 18 (38). The mass thickness of 100 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ corresponds to a film thickness of about $113,5 \cdot 10^4$ Å. Thus it can be seen that films in the range

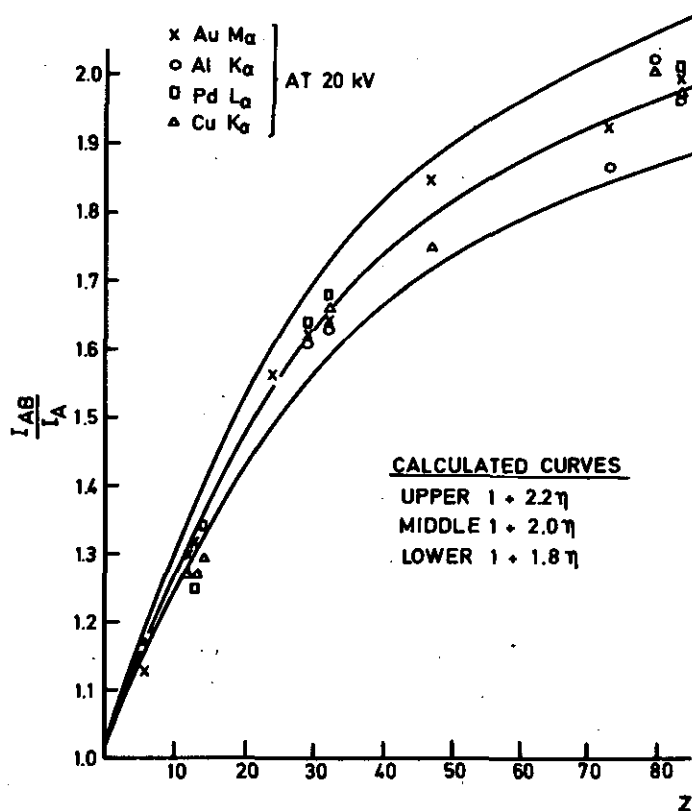


Fig. 16 Substrate correction factor as function of substrate atomic number

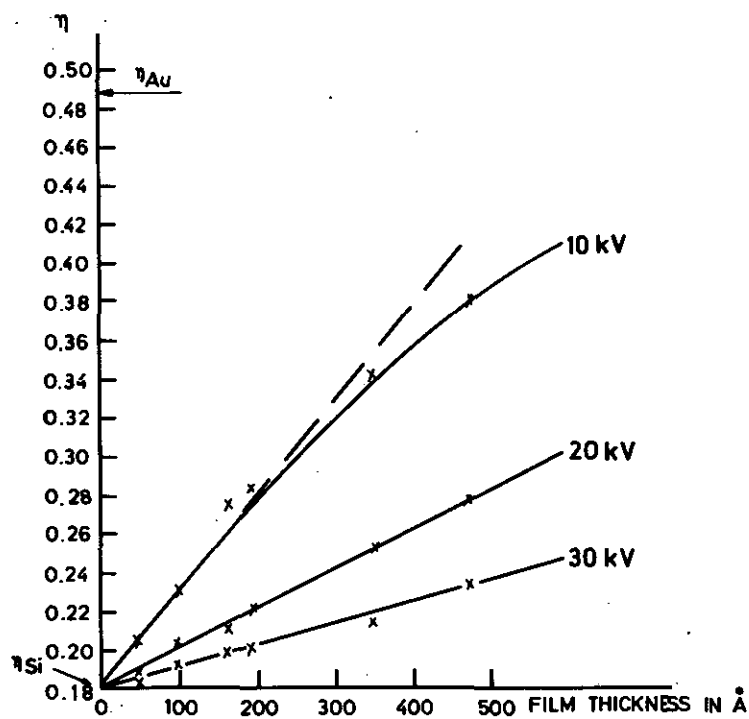


Fig. 17 Back scattered electron fraction from gold films on silicon

of 100 Å thickness have no influence on back scattering, absorption and transmission of electrons, as it was assumed in the beginning of this chapter.

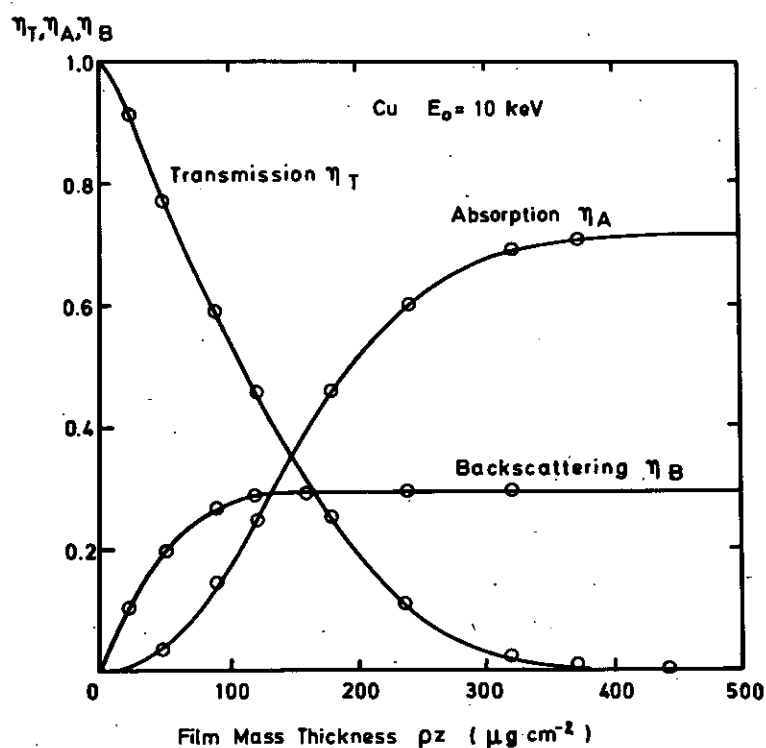


Fig. 18 Back scattering, absorption and transmission of electrons in copper films

Thus it may be concluded that at the present time no general theory in quantitative electron microprobe analysis in the case of thin film analysis exists and further work is needed in this field.

Literatur

- (1) J.Z. Frazer, H. Fujita, R.W. Fitzgerald, Mat. Res. Bull. 6, 711 (1971), Pergamon Press, Inc.
- (2) L.F. Vassamillet, V.E. Caldwell, J. Appl. Phys. 40, Nr. 4 (1969)
- (3) J.W. Colby, Advances in X-Ray Analysis, 11 287 (1968), Plenum Press, New York
- (4) E.H.S. Burhop, J. Phys. Radium, 16, 625 (1965)
- (5) M. Green, Production efficiency of X-rays, Thesis, Cambridge 1962
- (6) M. Green, Proc. 3rd Int. Symp. on X-Ray Optics and X-Ray Microanalysis, Stanford 1963, p. 185, Academic Press, New York
- (7) J. Laberrigue-Frowlow, P. Radvanyi, J. Phys. Rad., 17, 944 (1956)
- (8) A.J. Campbell, X-Ray Yields from Elements of low Atomic Number, Proc. Roy. Soc. A, 274, 319 (1963)
- (9) M. Green, Proc. 3rd Int. Symp. on X-ray Optics and X-ray Microanalysis, Stanford 1963, p. 361, Academic Press, New York
- (10) E. Preuß, Proc. 5th Int. Congress on X-ray Optics and Microanalysis, Tübingen 1969, p. 141, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York
- (11) R. Castaing, O.N.R.A., 55, 84 (1952)
- (12) J. Philibert, Publication de IRSID, Série B, 51, 6 (1965)
- (13) H.A. Bethe, Ann. Phys., Lpz. 5, 325 (1930)
- (14) H.A. Bethe, M.E. Rose, L-P. Smith, Proc. Americ. Phil. Soc., 78, 573 (1938)
- (15) N.F. Mott, H.S.W. Massey, The Theory of Atomic Collisions, Oxford, Clarendon Press, 1949
- (16) M. Green, V.E. Cosslett, Proc. Phys. Soc., 78, 1206 (1961)
- (17) H.S. Perlman, Proc. Phys. Soc., 76, 623 (1961)
- (18) D.L. Webster, H. Clark, W. Hansen, Phys. Rev., 37, 115 (1931)
- (19) G. Springer, Neues Jahrb. f. Mineralogie, 9/10, 304 (1967)
- (20) P. Duncumb, P.K. Shields, Brit. J. Appl. Phys., 14, 617 (1963)
- (21) L.V. Spencer, U. Fano, Phys. Rev., 93, 1172 (1954)

- (22) D.B. Brown, J. Appl. Phys., 40, 1627 (1969)
- (23) F. Bloch, Zeit. f. Physik, 81, 363 (1933)
- (24) R.R. Wilson, Phys. Rev., 60, 769 (1941)
- (25) G. Springer, Fortschritte Mineral. 45, 103 (1967)
- (26) M.J. Berger, S.M. Seltzer, NASA Report, N 65-12506 (1964)
- (27) J.W. Colby, MAGIC - A computer program for quantitative electron microprobe analysis, Bell Telephone Lab., Allentown, Pennsylv., USA
- (28) P. Duncumb, S.J.B. Reed, TI-Report 221 (1967)
- (29) W. Brandt, Phys. Rev., 104, 691 (1965)
- (30) G. Springer, Optique des Ragns X et Microanalyse, Hermann, Paris 1965, p. 296
- (31) J. Philibert, R. Tixier, Quantitative Electron Probe Microanalysis, NBS Publication, 298, 13 (1968)
- (32) C.R. Worthington, S.G. Tomlin, Proc. Phys. Soc. A, 69, 401 (1956)
- (33) H. Kulenkampff, W. Spyra, Z. Phys. 137, 416 (1954)
- (34) H.E. Bishop, Electron Scattering and X-ray production, Ph. D. Thesis, Cambridge University, 1965
- (35) H.E. Bishop, Optique des Rayons X et Microanalyse, Hermann, Paris 1965, p. 153
- (36) P.B. Sewell, D.F. Mitchel, J. Appl. Phys. 42, 5879 (1971)
- (37) A. Hutchins, The Electron Microprobe, Wiley & Sons, 1966, p. 360
- (38) V.E. Cosslett, Optique des Rayons X et Microanalyse, Hermann, Paris 1965, p. 85

Monte-Carlo-Rechnungen zur Elektronendiffusion

E. R. Krefting und L. Reimer

Physikalisches Institut der Universität Münster

Abstract

The Monte-Carlo method has been used to investigate the diffusion of electrons in Al and Au for primary energies between 10 and 100 keV. Using the exact Mott cross section for large angle scattering instead of the Rutherford cross section and taking into account fast secondary electrons we got good agreement with the experimental data.

We discuss the dependence of the backscattering coefficient and the transmission coefficient on the film thickness for Al and Au and give results for the distribution in angle and energy of the backscattered electrons as well as the depth-distribution of the K-shell ionization for Al.

Zusammenfassung

Wir haben mit der Monte-Carlo Methode das Problem der Elektronendiffusion für Al und Au im Energiebereich von 10 bis 100 keV behandelt. Erst die Verwendung von Mott-Querschnitten für die Ablenkung in große Winkel anstelle des Rutherford-Streuquerschnittes und die Berücksichtigung schneller Sekundärelektronen brachte eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Es werden der Rückstreukoeffizient und der Transmissionskoeffizient in Abhängigkeit von der Schichtdicke diskutiert, sowie Ergebnisse für die Winkel- und Energieverteilung der rückgestreuten Elektronen und Tiefenverteilungen der Röntgenemission für Al gezeigt.

1. Einleitung

Für viele Probleme der Raster- und der Transmissions-Elektronenmikroskopie ist die Kenntnis der Elektronendiffusion wichtig. Selbstverständlich kann man eine Diffusionsgleichung für das Problem aufstellen, deren Lösung aber nur in speziellen Fällen und für zum Teil einschneidende Vereinfachungen möglich ist {1-6}.

So verwendet man für dieses Problem seit längerem die Monte-Carlo Methode {7-12}. Dabei wird die Elektronendiffusion auf die Berechnung einzelner Elektronenbahnen zurückgeführt. Die Ablenkung und der Energieverlust bei einem Stoß werden durch Zufallszahlen bestimmt. Auch wenn die so berechneten Bahnen sicher keinen wirklich durchlaufenen entsprechen, kommt man den tatsächlichen Verhältnissen genügend nahe, wenn man hinreichend viele Bahnen berechnet. Es ist für eine Monte-Carlo Rechnung wichtig, korrekte differentielle Wirkungsquerschnitte für die Einzelprozesse zu benutzen. Wir verwendeten für die elastischen Kernstöße Mott-Wirkungsquerschnitte, die von Bühring {13,14} berechnet wurden. Für den Energieverlust bei unelastischen Stößen wurde die halbempirische Formel von Gryzinski {15} verwendet. Ein Teil der Stöße konnte nur im Mittel mitgenommen werden, so daß Abweichungen bei sehr dünnen Schichten möglich sind. Da bei der Rechnung angenommen wird, daß die streuenden Atome statistisch im Raum verteilt sind, gelten die Rechnungen streng nur für Gase, ohne große Fehler aber auch für polykristallines Material, während Kristalleffekte nicht berücksichtigt werden konnten.

Durch die geeignete Wahl der differentiellen Wirkungsquerschnitte und die Berücksichtigung schneller SE (Sekundärelektronen) gelang es, eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment zu erhalten.

Besonders interessierte uns der Rückstreukoeffizient in Abhängigkeit von der Schichtdicke, die Winkel- und die Energieverteilung der RE (rückgestreuten Elektronen) und in neuerer Zeit auch die Tiefenverteilung der Röntgenemission.

2. Physikalisches Modell

Die Elektronen erleiden im Material sowohl Ablenkung als auch Energieverluste. Die Ablenkung erfolgt bei nicht zu kleinen Streuwinkeln vorwiegend durch elastische Stöße mit dem Gesamtatom (Kernstöße), aber auch durch unelastische Stöße mit der Atomhülle (Elektron-Elektron-Stöße). Der Energieverlust durch die Kernstöße ist zu vernachlässigen, so daß er ausschließlich durch Elektron-Elektron-Stöße hervorgerufen wird. Zur Berechnung der Bahnen benötigt man die differentiellen Wirkungsquerschnitte der Einzelprozesse, $d\sigma/d\Omega$ für die elastische Streuung und $d\sigma/dW$ für den Energieverlust W .

Als Beispiel für den Verlauf eines differentiellen Wirkungsquerschnittes zeigt Abb. 1 den differentiellen Mott-Querschnitt $(d\sigma/d\Omega)_{\text{Mott}}$ in logarithmischer Auftragung für Gold bei 40 keV Energie des einfallenden Elektrons. Man hat für kleine Streuwinkel θ einen sehr großen differentiellen Wirkungsquerschnitt, dagegen ist $d\sigma/d\Omega$ klein für große θ .

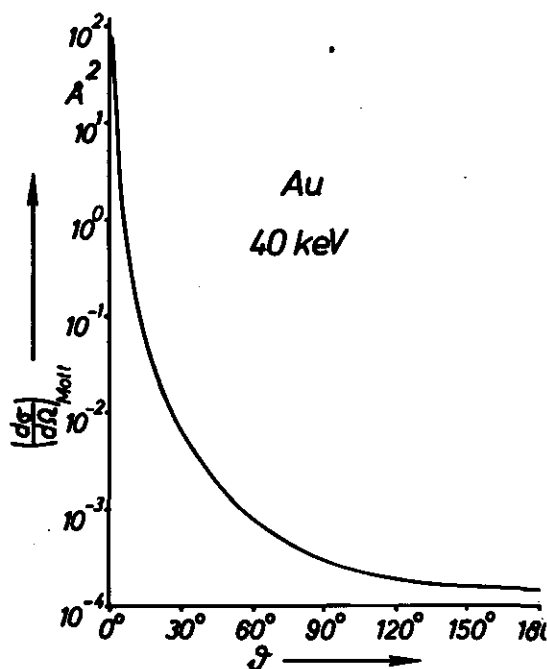


Abb. 1 Differentieller Mott-Wirkungsquerschnitt für Au und 40 keV Primärenergie

Man hat also viele Stöße mit kleinem θ und nur wenige mit großem θ . Im allgemeinen genügt es für die Rechnung, nur die wenigen Stöße mit großem θ einzeln zu berücksichtigen und die übrigen als mittlere Ablenkung auf dem jeweils zurückgelegten Weg.

Das entsprechende gilt für den Energieverlust.

Im folgenden wird diskutiert, welche Annahmen in der Rechnung gemacht wurden.

2.1 Kernstöße

Für die elastische Streuung genügt es im allgemeinen nicht den Rutherford-Streuquerschnitt zu verwenden, so daß man den Mott-Streuquerschnitt $(d\sigma/d\Omega)_{\text{Mott}}$ nehmen muß. Für Ablenkwinkel

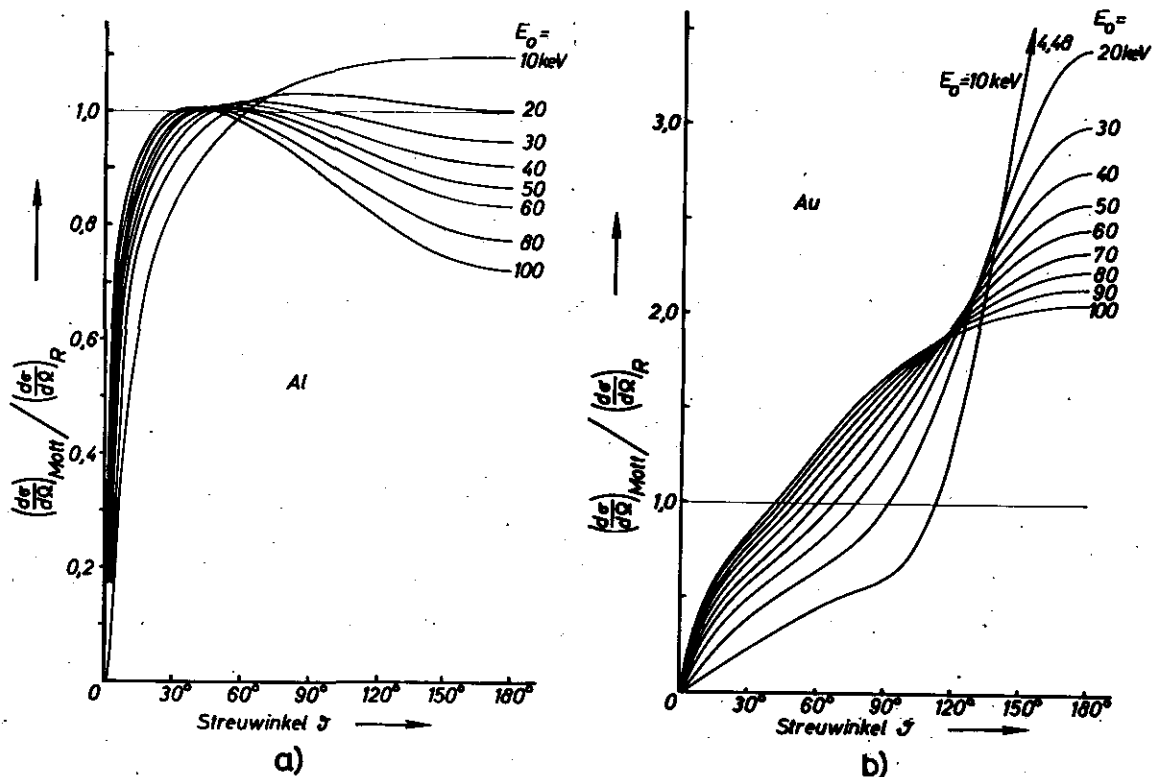


Abb. 2a,b Verhältnis von Mott-Streuquerschnitt und Rutherford-Streuquerschnitt für Al und Au und verschiedene Primärenergien

größer als 10° wurde $(d\sigma/d\Omega)_{\text{Mott}}$ von Bühring {13,14} berechnet. Für $\theta < 10^\circ$ wurden WKB-Rechnungen nach Reimer und Sommer {16} ausgeführt. Die beiden Rechnungen schließen bei 10° sehr gut aneinander an.

Die Abb. 2a und 2b zeigen für Al und Au das Verhältnis des Mott-Streuquerschnittes $(d\sigma/d\Omega)_{\text{Mott}}$ zum relativistischen Rutherford-Streuquerschnitt $(d\sigma/d\Omega)_R$ {17}

$$\begin{aligned}
 (d\sigma/d\Omega)_R &= 4Z^2 r_o^2 E_1^2 / q_o^4 \\
 r_o &= e^2 / (m_o c^2) = 2,82 \cdot 10^{-13} \text{ cm} \\
 q_o &= 2 p_1 \sin \theta/2 \\
 E_1 &= (E + m_o c^2) / (m_o c^2) \\
 p_1 &= \left(\frac{E(E + 2m_o c^2)}{2 m_o c^4} \right)^{1/2}
 \end{aligned} \tag{1}$$

In dieser Darstellung erkennt man besser die Abweichungen zwischen den beiden Wirkungsquerschnitten. Abweichungen ergeben sich nicht nur bei kleinen Streuwinkeln durch die Abschirmung, sondern auch bei großem θ . Diese Abweichungen sind besonders groß bei Au.

Die Stöße mit $\theta > 10^\circ$ wurden als Einzelstöße behandelt, während die übrigen nur im Mittel mitgenommen wurden, wobei der mittlere Kosinus $\langle \cos\theta \rangle$ in Abhängigkeit vom zurückgelegten Weg s nach Lewis {4} berechnet wurde:

$$\begin{aligned}
 \langle \cos\theta \rangle &= \exp \left(- \int_0^s \kappa_1 ds \right) \\
 \kappa_1 &= 2\pi N \int_0^\pi \sigma(\theta) \{ 1 - \cos\theta \} \sin\theta d\theta
 \end{aligned} \tag{2}$$

N ist die Anzahl der Atome pro Volumeneinheit und $\sigma(\theta)$ der differentielle Wirkungsquerschnitt. Da wir Gl. 2 nur für die Stöße mit $\theta < 10^\circ$ anwenden wollen, ist $\sigma(\theta) = 0$ für $\theta > 10^\circ$.

2.2 Elektron-Elektron-Stöße

Es ist charakteristisch für die Elektron-Elektron-Stöße, daß neben einem Energieverlust W zusätzlich auch eine Streuung auftritt.

a) Einzelstöße

E_{nl} sei die Ionisierungsenergie der Atomschale mit den Quantenzahlen n und l . Es wurden dann alle Stöße einzeln mitgenommen, für die der Energieverlust W größer war als eine Grenze W_{\min} mit

$$W > W_{\min} = E_{nl} + 200 \text{ eV} .$$

Dies bedeutet, daß das entstehende Sekundärelektron mindestens noch 200 eV kinetische Energie hat. Für den differentiellen Wirkungsquerschnitt $d\sigma/dW$ wurde die halbempirische Formel von Gryzinski verwendet, die für nichtrelativistische Energien gilt [15]:

$$\begin{aligned} d\sigma/dW &= \sigma_0 W^{-3} g_\sigma \\ \sigma_0 &= \pi e^4 = 6,56 \cdot 10^{-14} \text{ eV}^2 \text{ cm}^2 \\ g_\sigma &= \frac{E_{nl}}{E} \left(\frac{E}{E+E_{nl}} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{W}{E} \right)^{E_{nl}/(E_{nl}+W)} \\ &\quad \left\{ \frac{W}{E_{nl}} \left(1 - \frac{E_{nl}}{E} \right) + \frac{4}{3} \log \left(2,7 + \left(\frac{E-W}{E_{nl}} \right)^{1/2} \right) \right\} \end{aligned} \quad (3)$$

Die Ionisierungsenergien E_{nl} wurden der Literatur [18] entnommen.

Für den klassischen Stoß zwischen zwei freien, nichtrelativistischen Elektronen gilt [19]

$$d\sigma/dW = \sigma_0 E^{-1} W^{-2} \quad (4)$$

und dabei wird das einfallende Elektron um einen Winkel θ abgelenkt mit

$$\sin^2 \theta = W/E \quad (5)$$

Für genügend großen Energieverlust geht die Formel (3) von Gryzinski in die klassische Formel (4) über. Um auch die

Ablenkung zu berücksichtigen, wurde die Gl. (5) verwendet, die bekanntlich für großes W erfüllt ist.

b) Energieverlust der übrigen unelastischen Stöße

Für die gesamte Abbremsung auf dem Weg ds (Massendicke) gibt Bethe [20] an

$$(dE/ds)_{\text{Bethe}} = \frac{N_L \sigma_0}{A E} \sum_{nl} f_{nl} \log(E/E_{nl})^2 \quad (6)$$

$$N_L = 6,02 \cdot 10^{23} \quad ; \quad A = \text{Atomgewicht}$$

Üblicherweise wird noch weiter vereinfacht zu

$$(dE/ds)_{\text{Bethe}} = \frac{N_L \sigma_0}{A E} 2 \log(E/J) \quad (7)$$

wobei J das mittlere Ionisierungspotential ist ($J \approx 11,5 Z$).

Die Gl. (6) gestattet eine Berücksichtigung der einzelnen Schalen. Setzt man in erster Näherung für die Oszillatorstärke f_{nl} die Anzahl Z_{nl} von Elektronen in der entsprechenden Schale ein, ergibt sich die von uns verwendete Formel

$$(dE/ds)_{\text{Bethe}} = \frac{N_L \sigma_0}{A E} \sum_{nl} Z_{nl} \log(E/E_{nl})^2 \quad (8)$$

Gryzinski [15] gibt auch eine Formel für die Abbremsung an, deren Ergebnisse aber nicht wesentlich von der Betheformel (8) abweichen.

Durch die Einzelstöße wird aber bereits ein Teil der Abbremsung berücksichtigt:

$$(dE/ds)_{\text{Einzel}} = \frac{N_L}{A} \sum_{nl} Z_{nl} \int_{W_{\min}}^E W \frac{d\sigma}{dW} dW \quad (9)$$

so daß noch als Rest verbleibt

$$dE/ds = (dE/ds)_{\text{Bethe}} - (dE/ds)_{\text{Einzel}} \quad (10)$$

Der Energieverlust durch die Einzelstöße beträgt ungefähr 50% des gesamten Energieverlustes. Eine Streuung in Folge der Stöße mit kleinem Energieverlust wird nicht berücksichtigt.

2.3 Erzeugung von Röntgenstrahlung

Bei der Röntgenmikrosonde wird als Signal die von einem Elektronenstrahl erzeugte Röntgenstrahlung registriert. In der Monte-Carlo Rechnung wurde die Anzahl von Atomen bestimmt, die in einer bestimmten Atomschale in einem Volumenelement ionisiert werden. Wir haben Rechnungen für die K-Schale des Al durchgeführt.

Nicht nur die PE (Primärelektronen) können Atome ionisieren, sondern eventuell auch die schnellen SE. Hinzu kommt noch ein Beitrag durch Fluoreszenz und durch Bremsstrahlung. Für absolute Ergebnisse müßte man auch noch berücksichtigen, daß ein Atom mehrere Möglichkeiten hat, in den Grundzustand überzugehen (z.B. verschiedene Röntgenlinien, Augerelektronen). Den gesamten Wirkungsquerschnitt für die Ionisierung einer Atomschale erhält man durch Integration von $d\sigma/dW$ (Gl.3). Mit der Ausnahme, daß der kleinste Energieverlust gegeben ist durch

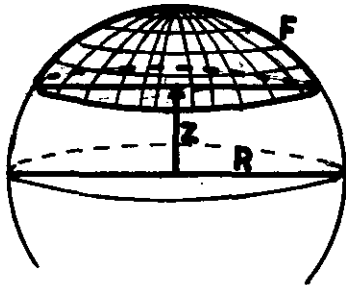
$$W_{\min} = E_{nl} \quad (11)$$

verläuft die Rechnung für die Atomschalen, deren Ionisierung interessiert, genauso wie beim unelastischen Stoß (§ 2.2a).

2.4 Schnelle Sekundärelektronen

Im Experiment ist es üblich, als SE die Elektronen zu bezeichnen, deren Energie kleiner als 50 eV ist. Nun können bei einem unelastischen Stoß Elektronen aus dem Atom herausgeschlagen werden, deren Energie größer als 50 eV ist und die beim Austritt aus dem Material auch noch eine Energie haben, die größer als 50 eV ist. Auch wenn sehr viel mehr langsame SE erzeugt werden, so können doch die schnellen SE aus tieferen Schichten aus dem Material austreten. Die bei unserer Rechnung berücksichtigten schnellen SE haben bei der Erzeugung mehr als 200 eV kinetische Energie. Diese schnellen SE liefern zum Rückstreuoeffizienten und zum Transmissionskoeffizienten einen Beitrag. Dafür wird ein sehr vereinfachtes Modell verwendet. Die schnellen SE mögen isotrop ausgesandt werden und geradlinig bis zu einer bestimmten Entfernung, der Reichweite

R von ihrem Entstehungsort laufen. Legt man um den Entstehungsort des schnellen SE eine Kugel mit dem Radius R, so treten in diesem Modell gerade die Elektronen aus dem Material aus, deren Bahnen auf dem Teil der Kugel enden, der außerhalb des Materials liegt. Damit ist die Wahrscheinlichkeit w, daß das schnelle SE das Material verläßt, gegeben durch



$$w = F / (4\pi R^2)$$

$$F = 2\pi R(R-z)$$

$$w = \begin{cases} (R-z)/2R & z < R \\ 0 & z > R \end{cases} \quad (12)$$

Für die Reichweite R wurde die Formel

$$R = a E^b \quad (13)$$

verwendet, mit den Parametern {21}

$$a = 10 \mu\text{g}/\text{cm}^2 ; \quad b = 1,43 ; \quad E \text{ in keV} \quad (14)$$

Diese Parameter wurden bei einigen keV gefunden. Für kleinere Energien ist die Reichweite größer als mit den genannten Parametern {22}.

Die schnellen SE können auch zur Ionisierung der K-Schale beitragen, wenn ihre Energie genügend groß ist. Die Wahrscheinlichkeit w ist

$$w = \int_{x=0}^{x_{\max}} (d\sigma/dx)_K dx = \int_{E_{nl}}^E (d\sigma/dE)_K dE \quad (15)$$

$(d\sigma/dx)_K$ ist der Wirkungsquerschnitt für die Ionisierung der K-Schale auf dem Weg dx in Abhängigkeit von E, wobei E nach der Betheformel (8) vom zurückgelegten Weg x abhängt.

Der Beitrag der schnellen SE zur Ionisierung der K-Schale beträgt ungefähr 30 %, allerdings führt dies in erster Näherung nicht zu einer Veränderung der Tiefenverteilung und könnte daher für Relativmessungen vernachlässigt werden.

3. Rechenprogramm

3.1 Ausspielen der freien Weglänge

Zwischen zwei Einzelstößen läuft das Elektron ein gewisses Wegstück s , die freie Weglänge, ohne Änderung der Flugrichtung oder der Energie. Wird nur ein Teil der Stöße einzeln mitgenommen, so sollen die übrigen im Moment unberücksichtigt bleiben.

Ist σ_{tot} der totale Wirkungsquerschnitt für Einzelstöße bezogen auf die Längeneinheit, so ist die Wahrscheinlichkeit $dw(s)$ dafür, daß ein Elektron eine freie Weglänge $s \dots s+ds$ hat, d.h., seinen ersten Stoß auf dem Weg zwischen s und $s+ds$ erleidet, gegeben durch

$$dw(s) = \exp(-\sigma_{\text{tot}} s) \sigma_{\text{tot}} ds \quad (16)$$

da $\exp(-\sigma_{\text{tot}} s)$ gerade die Wahrscheinlichkeit ist, auf dem Weg s keinen Stoß zu erleiden.

Wir nehmen an, daß wir Zufallszahlen R haben, die die folgenden Eigenschaften besitzen:

- a) je zwei Zufallszahlen R sind unabhängig voneinander
- b) R liegt gleichmäßig auf dem Intervall von 0 bis 1 verteilt, d.h., in jedem Teilintervall liegen gleich viele Zufallszahlen.

Dann ist es möglich, die freie Weglänge s mit einer Zufallszahl R' so zu verknüpfen, daß sich eine Verteilung für s ergibt, die der Gl. 16 entspricht:

$$R' = \int_0^s dw / \int_0^\infty dw = \frac{1 - \exp(-\sigma_{\text{tot}} s)}{1} \quad (17)$$

Diese Gleichung läßt sich direkt nach s auflösen. Beachtet man noch, daß mit R' auch $1-R'$ eine Zufallszahl R ist, erhält man

$$s = - \frac{\log R}{\sigma_{\text{tot}}} \quad (18)$$

Entsprechende Gleichungen erhält man für die Ablenkung und den Energieverlust, wobei aber die Umkehrung nur noch nume-

risch möglich ist.

In einer Rechenmaschine lassen sich nur Pseudo-Zufallszahlen erzeugen, die zwar eindeutig reproduzierbar sind, aber praktisch auch die angegebenen Eigenschaften haben. Die Berechnung der Zufallszahlen erfolgte entsprechend einem IBM Unterprogramm [23].

3.2 Gang der Rechnung

Zu Beginn der Rechnung trifft das Elektron im Koordinatenursprung ($x=0, y=0, z=0$) mit der Anfangsenergie E_0 senkrecht auf das Material ($\theta_0=0^\circ$). Die Rechnung verläuft dann wie folgt: Das Elektron befinde sich am Ort $\vec{r}=(x, y, z)$, habe die Flugrichtung (θ, ϕ) und die Energie E . Nach Gl. 18 wird eine freie Weglänge s ausgespielt, wobei σ_{tot} der gesamte Wirkungsquerschnitt pro Weglängeneinheit für Einzelstöße ist (elastische und unelastische). Damit erhält man den Ort $\vec{r}'=(x', y', z')$ des nächsten Stoßes

$$\begin{aligned} x' &= x + s \sin\theta \cos\phi \\ y' &= y + s \sin\theta \sin\phi \\ z' &= z + s \cos\theta \end{aligned} \quad (19)$$

Dann wird die mittlere Ablenkung durch Stöße mit $\theta < 10^\circ$ auf dem Weg s bestimmt (Gl. 2) und (θ, ϕ) entsprechend umgerechnet, und der mittlere Energieverlust auf diesem Weg nach (10) berücksichtigt. Anschließend wird abgefragt, ob das Elektron die Schicht in Rückrichtung verlassen hat oder eine der vorgegebenen Teilschichten durchdrungen hat. Für andere Einfallrichtungen θ_0 erhält man die Tiefe z^\dagger , in der sich das Teilchen befindet, durch

$$z^\dagger = z \cos\theta_0 - x \sin\theta_0 \quad (20)$$

Bei Reflexion oder Transmission werden die gewünschten Daten gespeichert.

Es wird dann mit einer weiteren Zufallszahl R abgefragt, ob ein Kernstoß oder ein unelastischer Einzelstoß vorliegt. Man hat einen Kernstoß, wenn

$$R < \sigma_{\text{el}} / (\sigma_{\text{el}} + \sigma_{\text{unel}}) \quad (21)$$

a) Kernstoß

Mit einer Zufallszahl R wird der Ablenkwinkel ζ aus dem differentiellen Streuquerschnitt bestimmt und mit einer weiteren Zufallszahl der Azimutwinkel $\eta = 2\pi R$ um die bisherige Flugrichtung. Hat man vor dem Stoß die Flugrichtung (θ, ϕ) und nach dem Stoß (θ', ϕ') , so gilt

$$\begin{aligned} \cos\theta' &= \cos\theta \cos\zeta - \sin\zeta \cos\eta \sin\theta \\ \sin\theta' &= (1 - \cos^2\theta')^{1/2} \\ \cos\phi' &= \{ \cos\phi (\sin\zeta \cos\eta \cos\theta + \cos\zeta \sin\theta) \\ &\quad - \sin\phi \sin\zeta \sin\eta \} / \sin\theta' \\ \sin\phi' &= \{ \sin\phi (\sin\zeta \cos\eta \cos\theta + \cos\zeta \sin\theta) \\ &\quad + \cos\phi \sin\zeta \sin\eta \} / \sin\theta' \end{aligned} \quad (22)$$

b) Elektron-Elektron-Stoß

Durch eine erste Zufallszahl wird bestimmt, in welcher Atom-
schale die Ionisierung erfolgt, dann der Energieverlust W und
damit der Streuwinkel ζ nach Gl. 3 und 5 berechnet. Mit dem
Azimut η erhält man wieder die neue Flugrichtung.

Die kinetische Energie E_{kin} des erzeugten schnellen SE ist

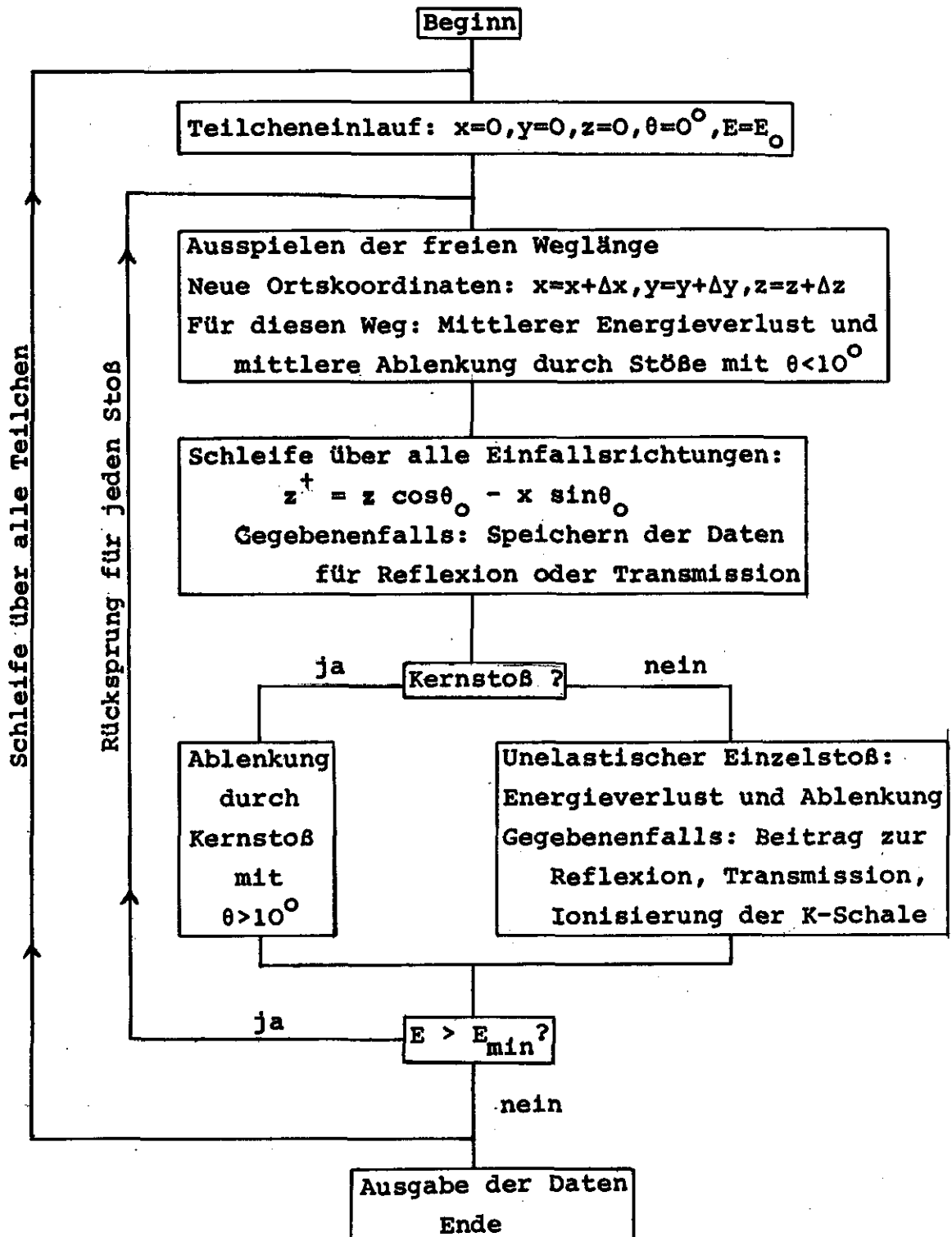
$$E_{\text{kin}} = W - E_{\text{nl}}$$

Hieraus erhält man die Reichweite R und damit gegebenenfalls
den Beitrag zur Reflexion und Transmission (§2.4).

Erfolgt die Ionisierung in der K-Schale, so wird der Ort
gespeichert, ebenso, wenn das schnelle SE zur Ionisierung
der K-Schale beiträgt.

Ist die Energie des betrachteten Primärelektrons noch genügend
groß, wird die Rechnung mit dem nächsten Stoß fortgesetzt,
anderenfalls der eventuell verbleibende Anteil zur Reflexion,
Transmission oder Ionisierung der K-Schale wie beim schnellen
SE behandelt.

Die untere Grenzenergie E_{min} betrug im allgemeinen 25 % der
Anfangsenergie E_0 .

Schema der Monte-Carlo Rechnung

4. Ergebnisse und Vergleich mit dem Experiment

Soweit nichts anderes angegeben ist, wird senkrechter Einfall der Elektronen betrachtet ($\theta_0 = 0^\circ$). Die Schichtdicken sind in Massendicken angegeben. Winkel werden stets gegen die Flächennormale gemessen. Die experimentellen Ergebnisse stammen, falls nichts anderes angegeben ist, von Seidel{24},{25}.

4.1 Rückstreukoeffizient η

a) Dünne Schichten

Bei sehr dünnen Schichten kann ein Elektron nur dann in Rückrichtung das Material verlassen, wenn es einen Stoß mit $\theta > 90^\circ$ erlitten hat. Nimmt man an, daß nur Einzelstreuung vorliegt, ergibt sich

$$d\eta(z) = \frac{N_L}{A} dz \int_{\theta > \pi/2} \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \quad (23)$$

Nach Abb. 2 ergibt sich ein Unterschied zwischen dem Mott-Streuquerschnitt und dem Rutherford-Streuquerschnitt. Die folgende Tabelle zeigt für Au, 40 keV einen Vergleich zwischen Werten von $d\eta/dz$, die nach Gl. 23 berechnet wurden, und experimentellen Ergebnissen:

	$d\eta/dz \quad (\text{g/cm}^2)^{-1}$
Rutherford, nichtrelativistisch	195
Rutherford, relativistisch	210
Mott (nach Bühring {13})	380
Experiment: Niedrig {26}	465
Drescher {21}	520
Seidel {24}	560

Abb. 3 zeigt η für dünne Schichten bei Au, 40 keV Einfallenergie. Die Anfangssteigungen der berechneten Kurven stimmen mit den Werten der Tabelle überein. Da im Experiment die Messung von η für dünne freitragende Schichten recht schwierig ist, wurden die experimentellen Kurven für nicht zu großes z durch eine Gerade approximiert und deren Steigung in der Tabelle und Abb. 3 verwendet. Bei der strichpunktierten Kurve

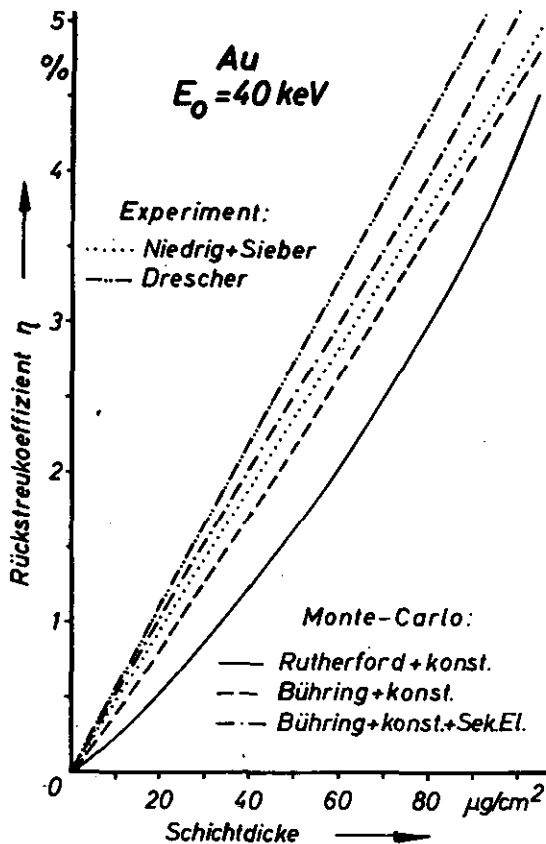


Abb. 3
Rückstreukoeffizient
dünner Schichten
für Au, 40 keV

in Abb. 3 wurden die schnellen SE mit berücksichtigt. Für $\theta < 10^\circ$ wurde angenommen, daß der differentielle Wirkungsquerschnitt konstant ist.

Abgesehen von Fehlern des Präparates (Oberflächenrauhigkeit, Bestimmung der Schichtdicke, Homogenität der Schichtdicke) spielt bei dünnen Schichten die Rückstreuung des Elektronenauffängers unter der Probe eine Rolle, da die dort reflektierten Elektronen bei dünnen Schichten wieder durch die Probe in den oberen Halbraum gelangen können und dann als RE registriert werden. Brauchbare experimentelle Ergebnisse wurden erst nach längeren Versuchen mit verschiedenen Elektronenauffängern erreicht.

b) Dicke Schichten

Den Rückstreukoeffizienten in Abhängigkeit von der Schichtdicke zeigen die Abb. 4a und 4b für Al und Au, mit der Einfallensenergie als Parameter. Die experimentellen Werte wurden

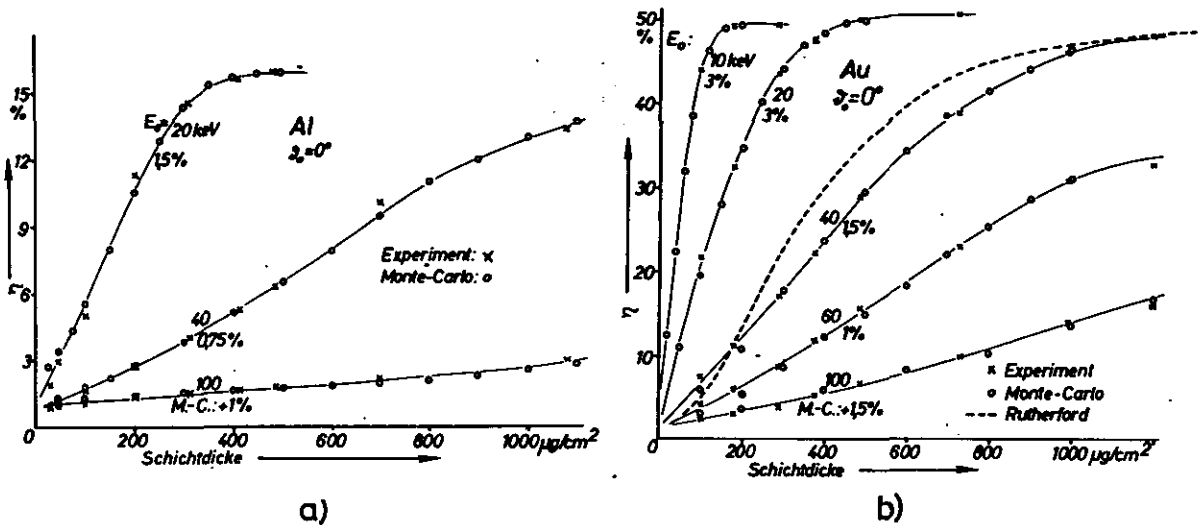


Abb. 4 a,b Rückstreuoeffizient η von freitragenden Schichten für Al und Au. Die berechneten Kurven wurden um einen bestimmten Wert erhöht.

durch Interpolation von Kurven für verschiedene Energien gewonnen. Die berechneten und die gemessenen Kurven stimmen sehr gut überein. Die berechneten Werte wurden allerdings um einen konstanten Betrag erhöht, so daß die Sättigungswerte übereinstimmen. Dieser Betrag ist an den Kurven angegeben.

Vermutlich stammt dieser zusätzliche Anteil von schnellen SE, die in einer dünnen Oberflächenschicht ausgelöst werden. In der Rechnung wurden die schnellen SE nicht berücksichtigt, deren kinetische Energie bei der Erzeugung kleiner als 200 eV betrug. Diese können aber aus einer dünnen Oberflächenschicht auch noch austreten und gegebenenfalls als RE registriert werden. Außerdem ist unser Modell zur Berücksichtigung der schnellen SE sehr vereinfacht (§2.4) und insbesondere sind die Parameter für die Reichweite (13,14) bei kleineren Energien wahrscheinlich nicht richtig [22]. Weiter wurde nicht berücksichtigt, daß die schnellen SE selbst wieder ionisieren können und so die Anzahl der schnellen SE weiter erhöhen. Insgesamt ist der Beitrag der schnellen SE, die von uns berücksichtigt wurden, wesentlich zu klein, so daß die angegebenen Abweichungen hiermit erklärt werden könnten. Bei extrem dünnen Schichten

sollte dieser zusätzliche Anteil noch nicht voll erreicht sein, außerdem dürften die RE selbst merklich zu diesem zusätzlichen Anteil beitragen. Da sich diese Abweichungen sowohl schwer abschätzen lassen, als auch experimentell nicht deutlich werden, wurde auf eine genauere Korrektur verzichtet. Man erkennt übrigens in Abb. 4b, daß bei Au die gemessenen η bei dünnen Schichten über den berechneten Werten liegen, im Gegensatz zu dem gerade diskutierten Effekt. Dies dürfte auf die Rückstreuung des Auffängers zurückzuführen sein. Für Au, 40 keV wurde auch das Ergebnis einer Rechnung eingetragen, bei der für die Ablenkung ein unabgeschirmter Rutherford-Streuquerschnitt für $\theta > 10^\circ$ genommen wurde. Für kleinere Ablenkwinkel wurde hier angenommen, daß der differentielle Wirkungsquerschnitt konstant ist. Man erkennt, daß trotz des verkehrten Wirkungsquerschnittes der Rückstreckkoeffizient des kompakten Materials ohne Korrektur richtig ist, allerdings mit falscher Schichtdickenabhängigkeit.

4.2 Transmissionskoeffizient

Auch beim Transmissionskoeffizient τ zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Eine Korrektur wie bei der Reflexion wurde nicht versucht, da der Einfluß relativ kleiner ist. Selbst für dicke Schichten und kleinen Transmissionskoeffizienten ist die Übereinstimmung befriedigend.

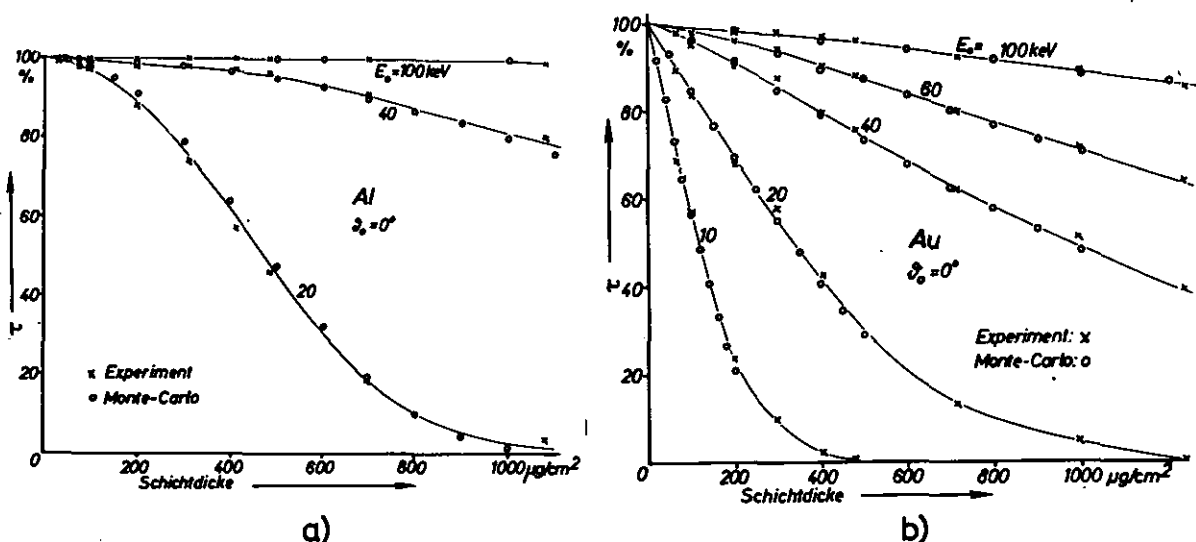


Abb. 5 a,b Transmissionskoeffizient τ für Al und Au

4.3 Rückstreuungskoeffizient für verschiedene Einfallsrichtungen

Abb. 6a und 6b zeigen den Rückstreuungskoeffizienten von Al und Au für kompaktes Material und verschiedene Einfallsrichtungen θ_0 . Die Kurven sind gegen den Kosinus des Einfallswinkels aufgetragen, $\cos\theta_0=0$ entspricht streifendem Einfall, $\cos\theta_0=1$ entspricht senkrechten Einfall des Elektronenstrahls. Bei Al liegen die Werte alle sehr dicht zusammen, bei Au stimmen die Kurven für die kleineren Einfallsenergien recht gut überein, dagegen sind die berechneten Werte für 100 keV ebenso wie bei Al zu groß, so daß hier ein systematischer Fehler der Rechnung vorliegen könnte. Eventuell macht es sich hier bemerkbar, daß für den Energieverlust die nichtrelativistische Formeln (8,9) genommen wurden.

Eine Korrektur wie bei Abb. 4 wurde nicht durchgeführt. Diese würde für die kleineren Energien eine Verbesserung bringen, aber den Fehler bei 100 keV vergrößern.

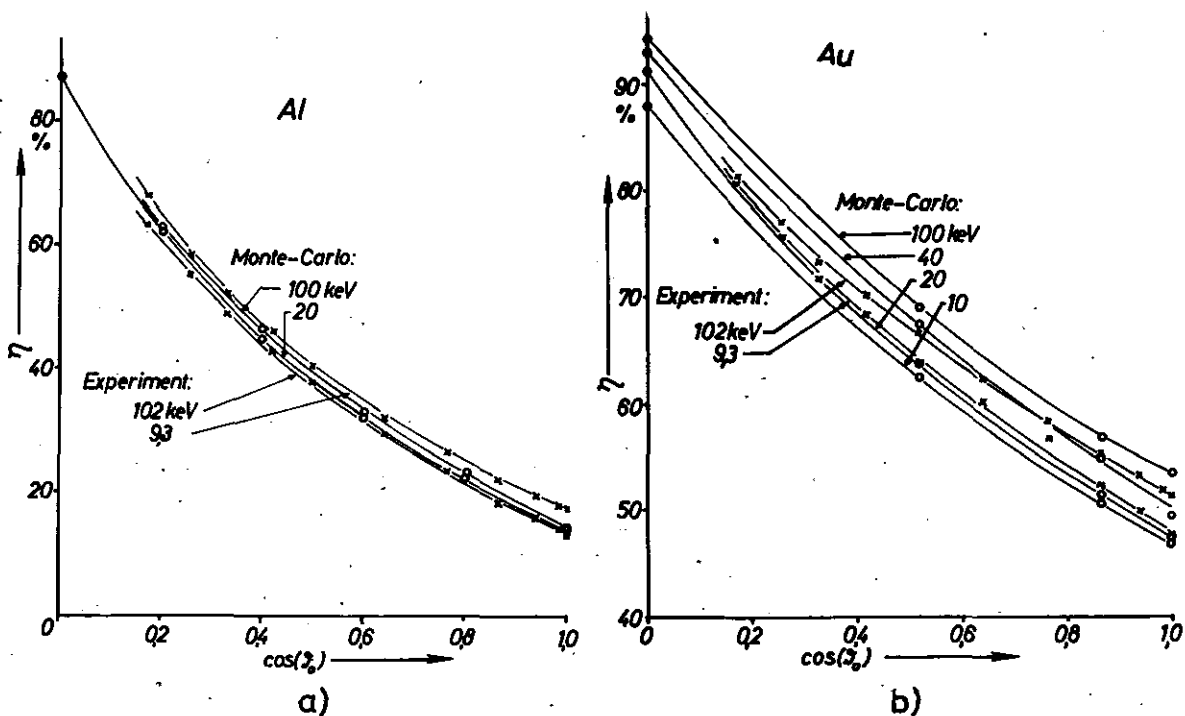


Abb. 6 a,b Rückstreuungskoeffizient kompakten Materials in Abhängigkeit vom Kosinus des Einfallswinkels θ_0

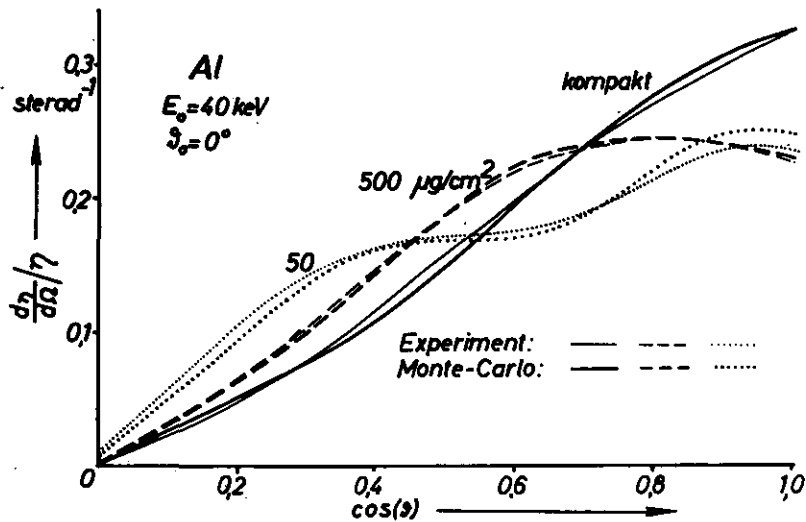


Abb. 7 Winkelverteilung der rückgestreuten Elektronen mit Berücksichtigung der schnellen SE für Al, 40 keV. Parameter ist die Schichtdicke,

4.4 Winkelverteilung der RE

Abb. 7 zeigt die Winkelverteilung der RE $(d\eta/d\Omega)/\eta$, aufgetragen gegen den Kosinus des Austrittswinkels θ für Al, 40 keV. Die Kurven sind so normiert, daß das Integral über den oberen Halbraum 1 ergibt. Parameter ist die Schichtdicke des Materials. Für kompaktes Material wird im allgemeinen eine \cos -Verteilung angenommen, d.h., daß $d\eta/d\Omega$ proportional zu $\cos\theta$ ist. In unserer Auftragung ist dies eine Gerade. Sowohl das Experiment als auch die Rechnung weichen etwas von der Geraden ab, aber nur wenig, so daß die \cos -Verteilung für kompaktes Material sicher eine brauchbare Näherung ist.

Um auch bei dünnen Schichten ausreichende Übereinstimmung mit dem Experiment zu erreichen, mußten die schnellen SE mitberücksichtigt werden. Wir haben angenommen, daß diese eine \cos -Verteilung besitzen. Bei dünnen Schichten ist der Beitrag der schnellen SE sehr groß, selbst wenn wir unberücksichtigt lassen, daß wir auch nicht alle SE erfassen.

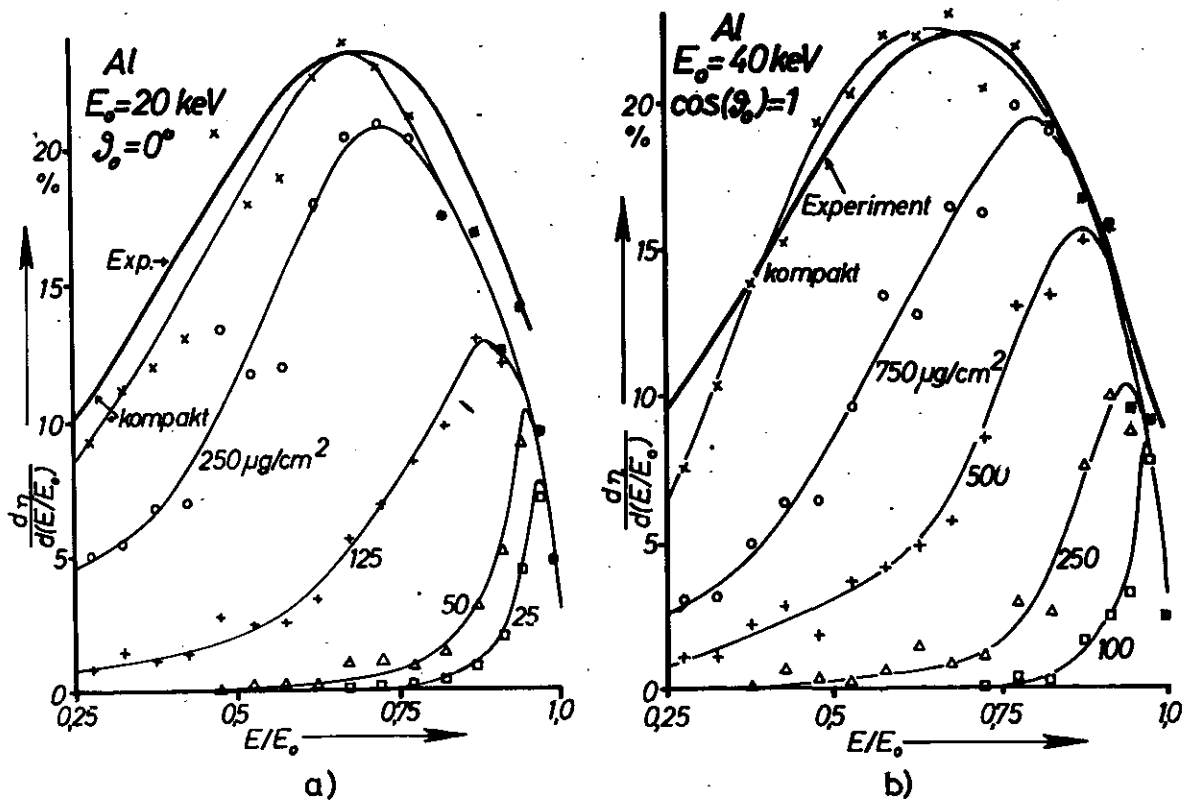


Abb. 8 a,b Energieverteilung der rückgestreuten Elektronen für Al, 20 und 40 keV. Parameter ist die Schichtdicke. Die experimentelle Kurve von Kulenkampff und Spyra [27] ist ein Mittelwert von 20 bis 40 keV. Die Höhe des Maximums wurde angepaßt.

4.5 Energieverteilung der RE

Abb. 8a und 8b zeigen die Energieverteilung $d\eta/d(E/E_0)$ der RE für Al, 20 und 40 keV und verschiedene Schichtdicken. Die schnellen SE wurden nicht berücksichtigt, da sich deren Energieverteilung nicht angeben läßt und sie vor allem bei kleinem E/E_0 beitragen dürften.

Wie zu erwarten, haben die aus dünnen Schichten kommenden RE noch fast Einfallensenergie mit einem Ausläufer zu kleineren Energien. Je dicker die Schicht wird, aus der die Elektronen kommen, desto kleiner ist deren Energie. Die dick ausgezogene Kurve ist eine Messung von Kulenkampff und Spyra [27]. Das Maximum wurde in der Höhe angepaßt. Die Kurve ist ein Mittelwert von Messungen zwischen 20 und 40 keV. Die Lage des Maxi-

mums stimmt insbesondere bei 20 keV recht gut mit der Rechnung überein. Die experimentelle Kurve ist breiter als die für 20 keV berechnete. Von Darlington [28] wurde die Energieverteilung in Abhängigkeit vom Austrittswinkel bestimmt. Diese Kurven sind schmäler als die von Kulenkampff und Spyra, so daß die Übereinstimmung möglicherweise noch besser ist. Bei Au kommen die meisten RE aus einer dünnen Oberflächenschicht, so daß die Kurve für die Energieverteilung bei kompaktem Material ein Maximum in Nähe der Einfallsenergie hat.

4.6 Tiefenverteilung der Röntgenemission

Die genannten Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, daß unsere Rechnungen mit den experimentellen Ergebnissen gut überein-

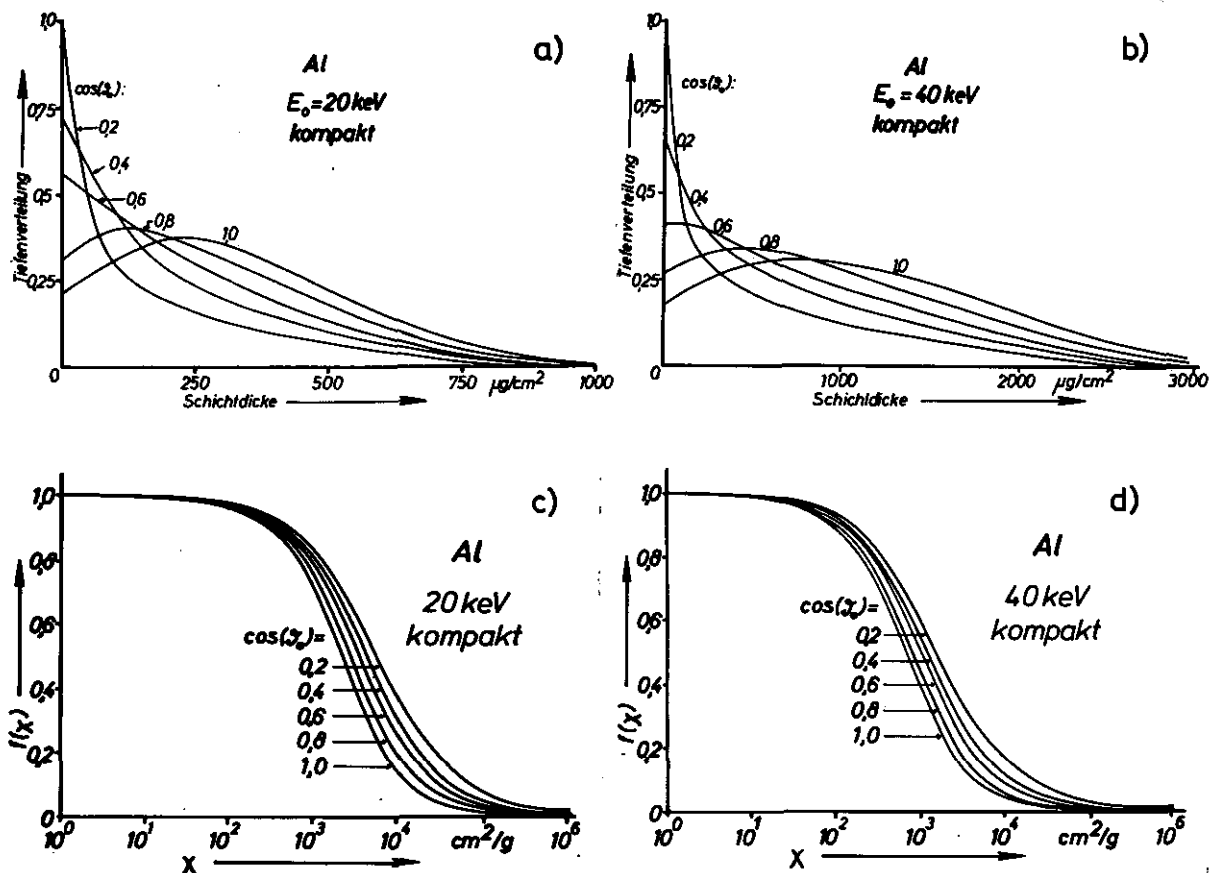


Abb. 9 a-d Tiefenverteilung der Ionisierung der K-Schale für kompaktes Material und verschiedene Einfallsrichtungen, und daraus berechnete $f(x)$ Kurven

stimmen. In der letzten Zeit wurde die Rechnung darauf ausgedehnt, die Anzahl dn/dz von Atomen zu berechnen, die in der K-Schale pro Schichtdickenelement ionisiert werden. Abb. 9a und 9b zeigen die Tiefenverteilung dn/dz für die Ionisierung der K-Schale des Al bei 20 und 40 keV in willkürlichen Einheiten. Parameter ist der Kosinus des Einfallswinkels. Aus solchen Tiefenverteilungskurven erhält man die Intensität $N(\theta)$ der Röntgenstrahlung, die in der Richtung θ das Material verläßt, mit Berücksichtigung der Absorption als

$$N(\theta) = \int_0^{\infty} \frac{dn}{dz} \exp(-\chi z) dz = f(\chi) N_0 \quad (24)$$

$$\chi = \mu / \cos \theta \quad ; \quad \mu = \text{Absorptionskoeffizient}$$

$$N_0 = \int_0^{\infty} \frac{dn}{dz} dz \quad ; \quad f(\chi) = N(\theta) / N_0$$

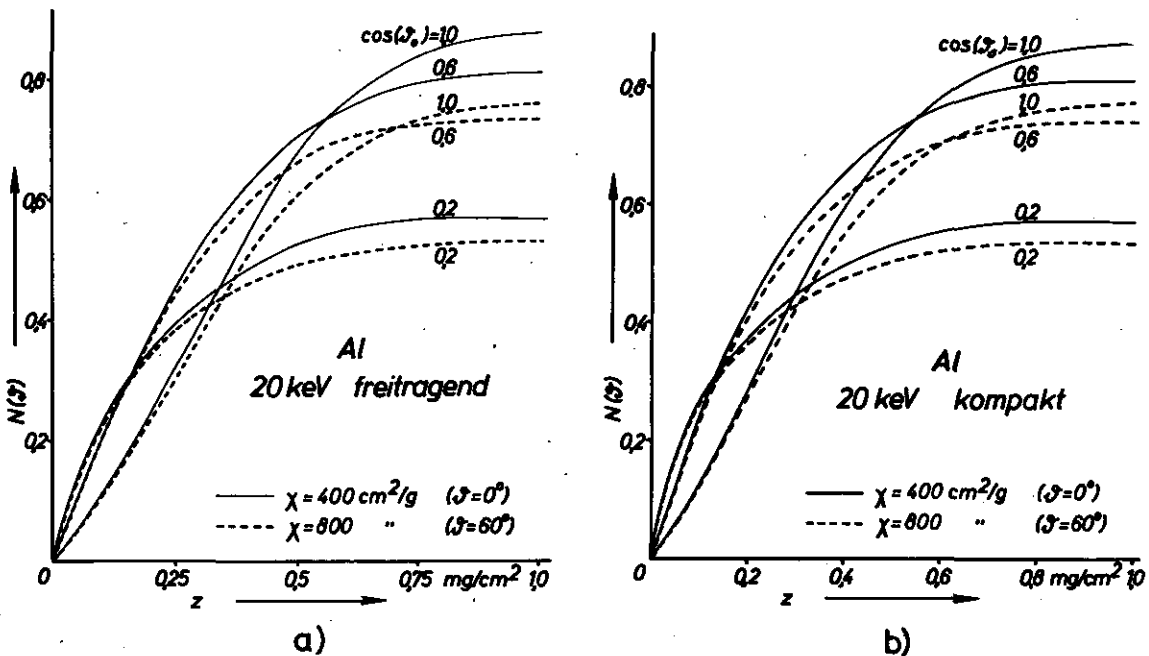


Abb. 10 a,b Aus dem Material austretende Röntgenstrahlung für Al, 20 keV.

a) freitragende Schichten

b) Beitrag einer Schicht der Dicke z bei kompaktem Material

N_0 ist also die gesamte in dem Material erzeugte Röntgenstrahlung, von der der Teil $f(\chi)$ das Material verläßt.

Für freitragende Schichten oder den Beitrag einer endlichen Schicht ist die obere Integrationsgrenze bei $N(\theta)$ entsprechend zu ersetzen.

Abb. 10 zeigt $N(\theta)$ für die K-Strahlung des Al bei 20 keV Einfallenergie der Elektronen in Abhängigkeit von der Schichtdicke, für drei Einfallsrichtungen θ_0 und jeweils zwei Abnahmewinkel θ (durchgezogene Kurven: $\theta=0^\circ$; gestrichelt: $\theta=60^\circ$). Für den Absorptionskoeffizienten wurde $\mu=400 \text{ cm}^2/\text{g}$ genommen [29]. Die Werte wurden durch die Gesamtanzahl N_0 der im kompakten Material bei senkrechtem Einfall ionisierten Atome geteilt. Abb. 10a gilt für freitragende Schichten, Abb. 10b zeigt den Beitrag einer Teilschicht der Dicke z unter der Oberfläche für kompaktes Material, d.h.

$$\int_0^z \frac{dn}{dz'} \exp(-\chi z') dz' \quad , \quad (25)$$

wobei für die Tiefenverteilung dn/dz bei Abb. 10a die Werte

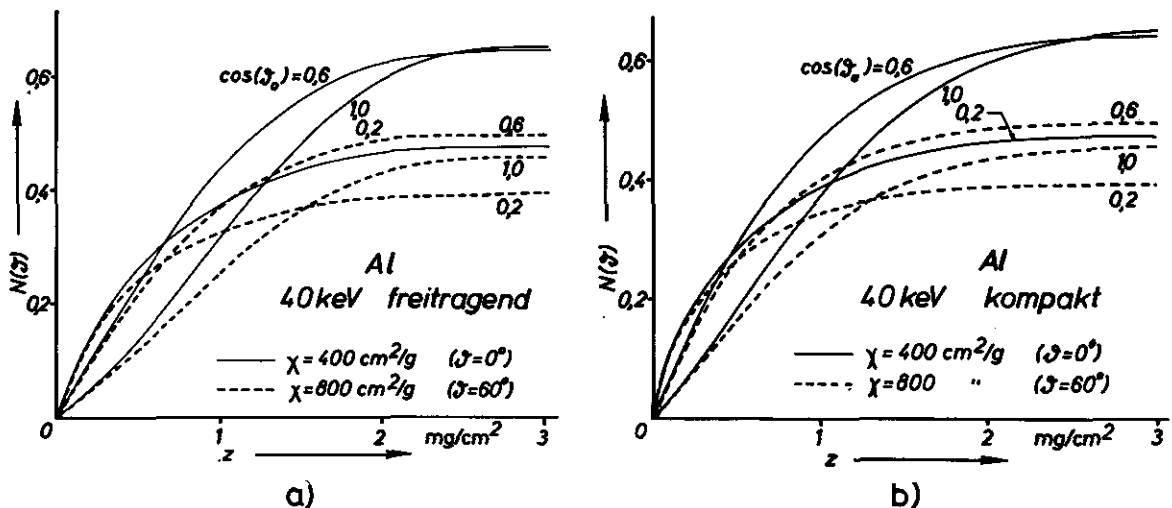


Abb. 11 a,b Aus dem Material austretende Röntgenstrahlung für Al, 40 keV

a) freitragende Schichten

b) Beitrag einer Schicht der Dicke z bei kompaktem Material

einer freitragenden Schicht der Dicke z genommen wurden und für Abb. 10b die Werte des kompakten Materials.

Abb. 11a und 11b zeigt die entsprechenden Kurven für 40 keV. Für senkrechten Einfall ($\cos\theta_0=1$) haben die Kurven die Form einer leichten S-Kurve, dagegen ist $N(\theta)$ für einen Einfallswinkel von etwa 45° auf einem relativ großen Schichtdickenbereich proportional zur Schichtdicke. Für dünne Schichten spielt der Abnahmewinkel keine Rolle, für große Schichtdicken ist kein Unterschied zwischen den freitragenden Schichten und dem kompakten Material. Da Al einen kleinen Rückstreuoeffizienten hat, unterscheiden sich die Kurven für freitragende Schichten und für kompaktes Material kaum. Bei 40 keV werden mehr Röntgenstrahlen in dem Material absorbiert, da die Elektronen mit 40 keV tiefer in das Material eindringen als die mit 20 keV Energie.

4.7 Röntgensignal einer Kugel im Rastermikroskop

Eine Anwendung der Rechnung ergibt sich bei der Deutung von Messungen des Röntgensignals einer Kugel oder eines Drahtes im Rasterelektronenmikroskop. Die Geometrie zeigt Abb. 12. Die Einfallsrichtung und die Richtung zum Röntgendetektor stehen senkrecht aufeinander. Üblicherweise wird hier der Abnahmewinkel θ gegen die Oberfläche gemessen, so daß $\theta_0=\alpha=\theta$ ist. Die Ortskoordinate x ist

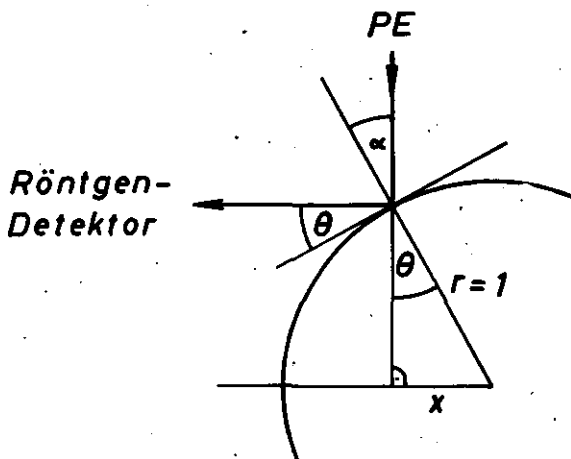


Abb. 12
Geometrie im Raster-
Elektronenmikroskop bei
der Abrasterung einer
Kugel
(nach Bröcker {30})

$$x = \sin \alpha = \sin \theta = \sin \theta_0 \quad (26)$$

Für Cu konnten zwei Röntgenlinien registriert werden, so daß wir zuerst Cu diskutieren wollen. Da wir noch keine Rechnungen für Cu ausgeführt haben, wurden die experimentellen Ergebnisse mit den Monte-Carlo Werten von Duncumb [11] verglichen. Die Ergebnisse von Duncumb zeigt Abb. 13. Von Duncumb werden angegeben die Tiefenverteilung $dn/dz = \phi(\rho z)$ und die daraus berechneten $f(\chi)$ Kurven. Für große Werte von χ wurden die Kurven $f(\chi)$ extrapoliert. Mit den entsprechenden Absorptionskoeffizienten [29] ($\mu = 54 \text{ cm}^2/\text{g}$ für Cu-K und $\mu = 9250 \text{ cm}^2/\text{g}$ für Cu-L) erhält man für jeden Abnahmewinkel θ das zugehörige $f(\chi)$, und nach Gl. 24 $N(\theta)$. Für beide Strahlungen wurde dieselbe Tiefenverteilung der Abb. 13 genommen.

Abb. 14 zeigt die aus den Werten von Duncumb erhaltene Kurve für N_0 und die zugehörige $f(\chi)$ Kurve auf der linken Seite und rechts $N(\theta)$ als deren Produkt. Zum Vergleich mit der experimentellen Registrierkurve muß man noch gegen $\sin \theta$ auftragen und die Höhe anpassen. Das Ergebnis zeigt Abb. 15. Die analogen Bilder für die Cu-L Strahlung zeigen die Abb. 16 und

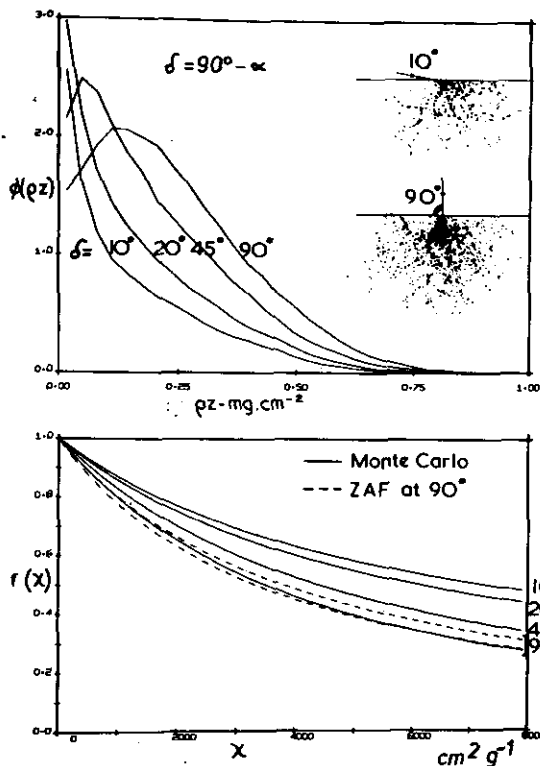


Abb. 13

Tiefenverteilung für Cu, 20 keV und zugehörige $f(\chi)$ Kurven nach Duncumb [11].

Die gestrichelte Kurve bei $f(\chi)$ wurde nach dem ZAF-Modell berechnet.

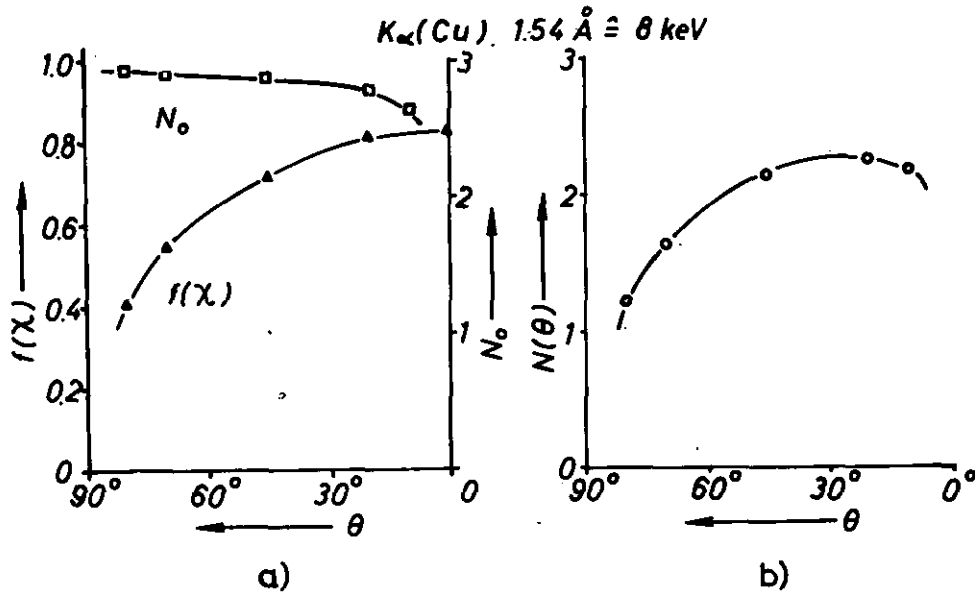


Abb. 14 Nach Abb. 13 für die $\text{Cu-K}\alpha$ Strahlung erhaltener Verlauf von a) $f(\chi)$ und N_0 als Funktion von θ für eine Kugel und b) Verlauf des Produktes, nach Bröcker [30]

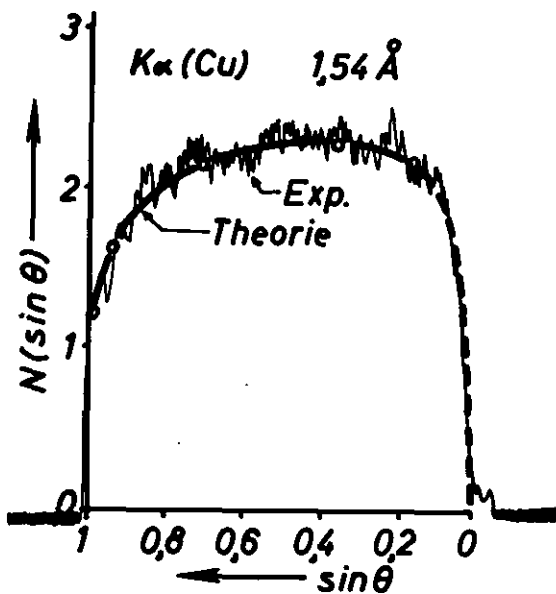


Abb. 15 Vergleich zwischen berechneter Kurve und Registrierkurve für das Röntgensignal einer Kugel, nach Bröcker [30]. Die Höhe wurde angepaßt. ($\text{Cu-K}\alpha$)

17. Trotz des einfachen Modells der Rechnung von Duncumb, ergibt sich bei $\text{Cu-K}\alpha$ Strahlung eine gute Übereinstimmung mit der experimentellen Registrierkurve, während bei der L-Strahlung größere Abweichungen auftreten. Es ist zu beachten, daß die Messung der L-Strahlung ungenauer ist und in der Rechnung

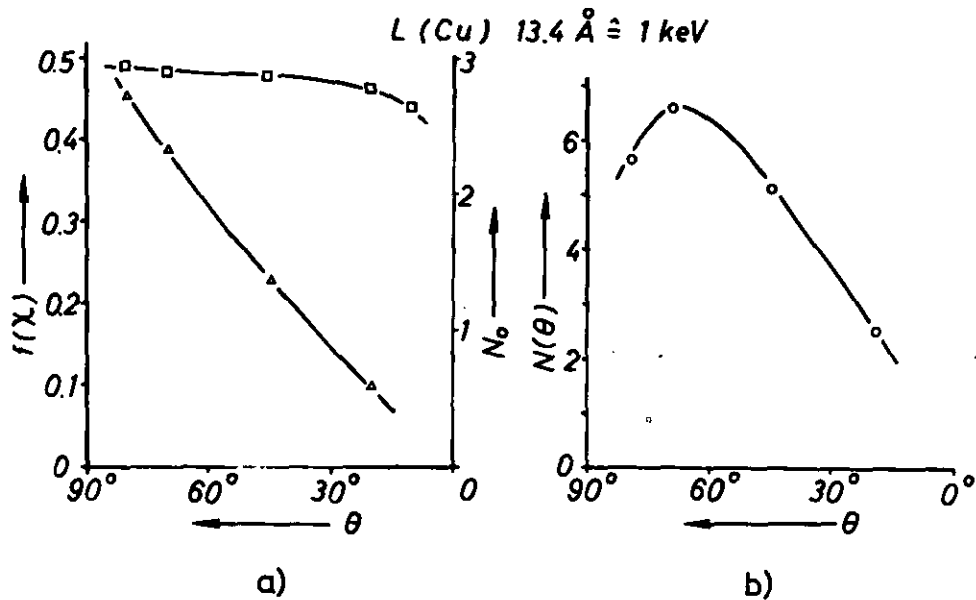


Abb. 16 Nach Abb. 13 für die Cu-L Strahlung erhaltener Verlauf von a) $f(\chi)$ und N_0 als Funktion von θ für eine Kugel und b) Verlauf des Produktes; nach Bröcker {30}

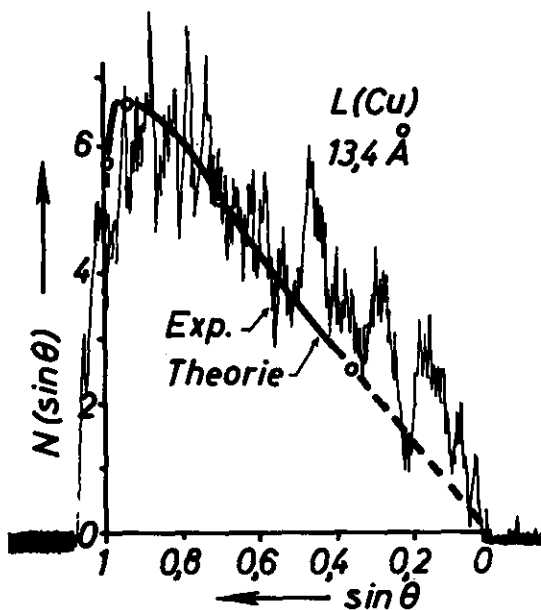


Abb. 17 Vergleich zwischen berechneter Kurve und Registrierkurve für das Röntgensignal einer Kugel; nach Bröcker {30}. Die Höhe wurde angepasst. (Cu-L)

für beide Wellenlängen dieselbe Tiefenverteilung verwendet wurde. Die Unterschiede der Rechnung ergeben sich also nur durch die verschiedene Absorption, die zu den unterschiedlichen $f(\chi)$ Kurven (Abb. 14,16) führt.

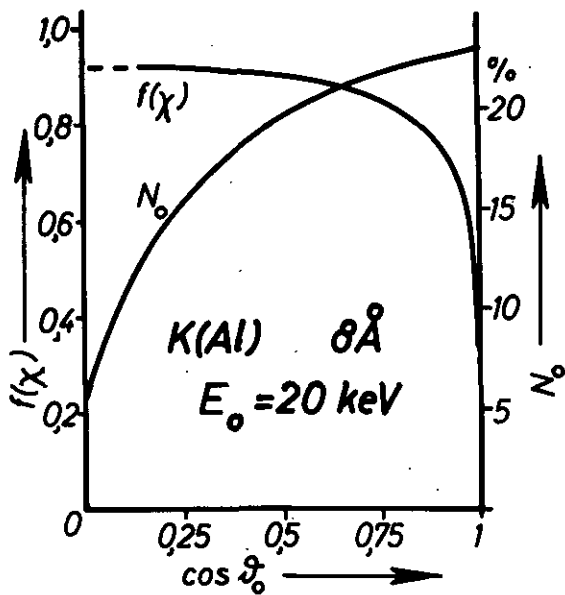


Abb. 18

Nach Abb. 9 für die Al-K Strahlung erhaltener Verlauf von $f(\chi)$ und N_0 als Funktion von $\cos \theta_0$ für eine Kugel.

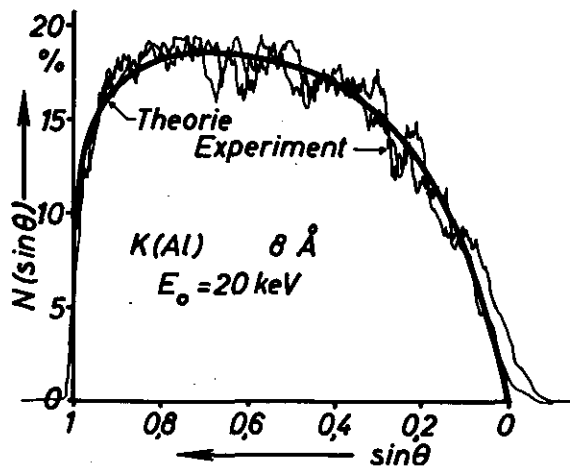


Abb. 19

Vergleich zwischen berechneter Kurve und Registrierkurve für das Röntgensignal einer Kugel. Die Höhe wurde angepaßt. (Al-K)

Einen Vergleich mit eigenen Rechnungen können wir für Al durchführen. Die Abb. 18 zeigt für die Al-K Strahlung die Kurven für N_0 und $f(\chi)$, hier aber aufgetragen gegen $\cos(\theta_0) = \cos \theta$. N_0 ist in Abb. 18 die Anzahl von Atomen, die pro einfallendem Elektron in der K-Schale ionisiert werden (in %). Durch Multiplikation von N_0 und $f(\chi)$ ergibt sich wieder $N(\theta)$. Trägt man $N(\theta)$ gegen $\sin \theta$ auf, so kann man wieder mit der Registrierkurve vergleichen. Die Übereinstimmung von Theorie und Experiment ist sehr gut.

Der Absorptionskoeffizient von Al ($\mu = 400 \text{ cm}^2/\text{g}$) liegt

zwischen dem der Cu-K α Strahlung und dem der Cu-L Strahlung. Die Tiefenverteilungen von Cu (Abb. 13) und Al (Abb. 9a) sind recht ähnlich. Daher liegt das Röntgensignal von Al zwischen denen der beiden Cu Linien. In erster Näherung ist also nur die unterschiedliche Absorption für die verschiedenen Kurven verantwortlich.

Die Messungen bei Al wurden an einem Draht ausgeführt, da keine geeignete Kugel zur Verfügung stand.

Die Messungen wurden von Herrn Blaschke und Herrn Bröcker (Medizinische Physik der Universität Münster) ausgeführt.

5. Fehlerabschätzung

5.1 Statistischer Fehler

Bei den Monte-Carlo Rechnungen werden nur wenige Elektronenbahnen berechnet. Kommen in ein bestimmtes Intervall, z.B. für den Austrittswinkel bei den RE, n Elektronen, so ist der statistische Fehler dieses Wertes $n^{1/2}$ und der entsprechende relative Fehler des Ergebnisses $n^{-1/2}$. Nun interessiert nicht solch ein einzelner Wert, sondern der Verlauf der gesamten Kurve, etwa für die Winkelverteilung der RE. Daher können die berechneten Werte noch geglättet werden, z.B. mit einer Approximation nach der Methode des kleinsten Fehlerquadrates. Trotzdem ist die Unsicherheit natürlich dann besonders groß, wenn nur wenige Elektronen zu der entsprechenden Kurve beitragen. Im allgemeinen wurde die Anzahl der einfallenden Elektronen so gewählt, daß etwa 2000 Teilchen vom kompakten Material reflektiert wurden. Das bedeutet, daß der relative Fehler im Rückstreuoeffizienten des kompakten Materials, der sich aus der endlichen Anzahl der berechneten Teilchenbahnen ergibt, kleiner als 3% ist.

5.2 Systematische Fehler

Systematische Fehler ergeben sich durch falsche differentielle Wirkungsquerschnitte und eventuelle Näherungen und Vereinfachungen bei der Berechnung. Da man stets ein Zusammenwirken von mehreren Ablenkungen und Energieverlusten hat, lassen sich die einzelnen Beiträge nur schwer trennen und man kann nur charakteristische Züge aufzeigen.

a) Energieverlust

Betrachten wir zuerst den mittleren Energieverlust. Nehmen wir an, wir hätten ihn zu klein gewählt, so verlieren die Elektronen zu wenig Energie und die Reichweite wird größer. Es können mehr Elektronen tiefer in das Material eindringen, so daß der Transmissionskoeffizient einer bestimmten Schicht zunimmt. Die Elektronen können auch aus tieferen Schichten wieder die Oberfläche des Materials erreichen, so daß das Abknicken in den Sättigungswert des Rückstreuoeffizienten bei größeren Schicht-

dicken erfolgt und der Rückstreuoeffizient des kompakten Materials zunimmt. Hätte man gar keinen Energieverlust, würden alle Elektronen das Material durch die Oberfläche verlassen. Wird dagegen der mittlere Energieverlust zu groß gewählt, ist alles genau umgekehrt.

Durch geeignete Wahl des Energieverlustes könnte man zwar den Rückstreuoeffizienten des kompakten Materials anpassen, würde dabei aber die Schichtdickenabhängigkeit des Reflexions- und Transmissionskoeffizienten verändern.

Da wir keine größeren Abweichungen in dem genannten Sinne zwischen Rechnung und Experiment feststellen konnten, ist der relative Fehler des mittleren Energieverlustes wahrscheinlich kleiner als 3%, wie Testrechnungen zeigten. Ob bei 100 keV eine größere Abweichung vorliegt, müssen Experimente mit größeren Schichtdicken zeigen (§4.3).

Da wir für den mittleren Energieverlust die Bethe-Formel verwendet haben, ist dieses Ergebnis in Übereinstimmung mit Experimenten, bei denen der Energieverlust ebenfalls gut durch die Bethe-Formel wiedergegeben wird [31,32].

Einige Verbesserungen brachte es allerdings, daß die großen Energieverluste einzeln mitgenommen wurden. So ergaben sich leichte Änderungen in der Energieverteilung der RE.

b) Ablenkung

Der Einfluß der Streuwinkel größer als 90° wurde schon oben diskutiert (§4.1a). Diese bestimmen die Anfangssteigung von η als Funktion der Schichtdicke. Mittlere Ablenkwinkel θ , etwa von 10° bis 90° tragen durch Mehrfachstreuung noch wesentlich zum Rückstreuoeffizienten bei mittleren Schichtdicken bei. Dies wird deutlich, wenn man in Abb. 4b bei Au, 40 keV die Kurven für Mott- und Rutherford-Streuquerschnitt vergleicht. Für die mittleren Ablenkwinkel ist der Rutherford-Wirkungsquerschnitt wesentlich größer, so daß η bei mittleren Schichtdicken stärker ansteigt und daher die Form einer S-Kurve hat. Dagegen gibt der Mott-Querschnitt ebenso wie das Experiment fast einen linearen Verlauf.

Wie die Kurve mit dem Rutherford-Querschnitt zeigt, ist es möglich, durch geeignete Wahl des Streuquerschnittes den

Sättigungswert von η anzupassen, aber im allgemeinen mit einer anderen Schichtdickenabhängigkeit des Rückstreuoeffizienten. So wählt Duncumb {11,12} in seiner Rechnung einen unteren Abschneidewinkel für unabgeschirmten Rutherford-Streuquerschnitt derart aus, daß der Sättigungswert von η richtig wiedergegeben wird.

Wird der Wirkungsquerschnitt für Streuung vergrößert, so nimmt für eine bestimmte Schicht der Rückstreuoeffizient zu und gleichzeitig der Transmissionskoeffizient ab und der Sättigungswert von η wird bei kleineren Schichtdicken erreicht.

Der Einfluß der Stöße mit $\theta < 10^\circ$ auf die Elektronendiffusion scheint nicht groß zu sein, so daß man i. allg. mit der mittleren Ablenkung für diese Stöße auskommt. Für spezielle Probleme, wie etwa die Winkelverteilung dünner Schichten bei Transmission ist diese Näherung nicht geeignet.

c) Schnelle SE

Unsere Rechnungen zeigten, daß für einen quantitativen Vergleich mit experimentellen Werten die schnellen SE nicht vernachlässigt werden dürfen. Bei sehr dünnen Schichten beträgt ihr Anteil am Rückstreuoeffizienten mehr als 50%, bei kompaktem Material immerhin noch etwa 10%, ohne die wohl noch nötigen Korrekturen (§4.1b). Es wurde schon oben (§4.1b) darauf hingewiesen, daß bei den schnellen SE mit größeren Fehlern zu rechnen ist, da wir ein sehr vereinfachtes Modell verwendet haben, die Reichweite bei höheren Energien gewonnen wurde und die Erzeugung von schnellen SE durch die schnellen SE nicht mitgenommen wurde.

d) Tiefenverteilungskurven

Die Tiefenverteilungskurven geben ein Bild der Elektronendiffusion wieder. Fehler ergeben sich also mit der Elektronendiffusion selber, aber auch aus verkehrten Ionisierungsquerschnitten. Abgesehen von dem Beitrag durch die schnellen SE wurden keine Korrekturen berücksichtigt (§2.3), die aber bei leichtem Material wie Al keinen Einfluß haben sollten. Da meistens nur relative Messungen durchgeführt werden, wären diese Beiträge auch nur dann wichtig, wenn sie die Tiefenverteilung merklich ändern würden.

5.3 Experiment

Auch die experimentellen Ergebnisse haben Fehler. Der Einfluß des Elektronenauffängers auf den Rückstreukoeffizienten bei dünnen Schichten wurde schon oben diskutiert (§4.1a). Die Oberfläche spielt sicher auch eine bedeutende Rolle, denn es zeigte sich, daß der Rückstreukoeffizient von Aufdampfschichten bei kompaktem Material systematisch über den Werten von elektrolytisch polierten Schichten liegt. Störungen machen sich hier natürlich besonders dann bemerkbar, wenn das Meßsignal selbst sehr klein ist.

Das Rechenprogramm wurde in Fortran IV geschrieben und die Rechnungen auf einer IBM 360/50 des Rechenzentrums der Universität Münster ausgeführt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung der Arbeit mit einer Sachbeihilfe.

Literaturverzeichnis

1. W. Bothe, Z. Phys. 54, 161 (1929)
2. G. Molière, Z. Naturforschung 3a, 78 (1948)
3. H.S. Snyder und W. Scott, Phys. Rev. 76, 220 (1949)
4. H.W. Lewis, Phys. Rev. 78, 526 (1951)
5. F. Lenz, Z. Angew. Phys. 10, 31 (1958)
6. C.V. Spencer und J. Coyne, Phys. Rev. 128, 2230 (1962)
7. M. Green, Proc. Phys. Soc. 82, 204 (1963)
8. H.E. Bishop, Proc. Phys. Soc. 85, 855 (1965)
9. L. Reimer, Optik 27, 86 (1968)
10. R. Shimizu und K. Murata, J. Appl. Phys. 42, 387 (1971)
11. P. Duncumb, Proc. 25th Ann. Meeting of EMAG 1971
12. L. Curgenven und P. Duncumb, TI Research Report 303,
Hinxton Hall 1971
13. W. Bühring, persönliche Mitteilung, s. auch Z. Phys. 212,
61 (1968)
14. L. Reimer, H. Badde, H. Seidel, Z. Angew. Phys. 31, 145
(1971)
15. M. Gryzinski, Phys. Rev. 138, A336 (1965)
16. L. Reimer und K. Sommer, Z. Naturforschung 23a, 1569
(1968)
17. J.W. Motz, H. Olsen, H.W. Koch, Rev. Mod. Phys. 36, 881
(1964)
18. J.A. Bearden und A.F. Burr, Rev. Mod. Phys. 39, 125 (1967)
Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Bd. 1,
Berlin 1950
19. R.D. Birkhoff, Handbuch d. Phys. XXXIV, S. 55, Berlin 1958
20. H. Bethe, Ann. Physik 5, 325 (1930)
21. H. Drescher, Diplomarbeit Münster, 1970
22. H. Kanter und E.J. Sternglass, Phys. Rev. 126, 620 (1962)
23. IBM Scientific Subroutine Package, Programmers Manual,
New York 1966
24. H. Seidel, persönliche Mitteilung und Diplomarbeit,
Münster 1969
25. H. Drescher, L. Reimer, H. Seidel, Z. Angew. Phys. 29,
331 (1970)

26. H. Niedrig und P. Sieber, Z. Angew. Phys. 31, 27 (1971)
27. H. Kulenkampff und W. Spyra, Z. Physik 137, 416 (1954)
28. E.F.H. Darlington, Vth. Int. Congress on X-Ray Optics
Tübingen 1968
29. R. Theisen, Quantitative Electron Microprobe Analysis
Berlin 1965
30. W. Bröcker, Diplomarbeit, Münster 1972
31. V.E. Cosslett und R.N. Thomas, Brit. J. Appl. Phys. 15,
1283 (1964)
32. H. Kanter, Phys. Rev. 121, 461 (1961)

The Application of Monte-Carlo Calculations
in Electron Probe Microanalysis

Kurt F. J. Heinrich
Institute for Materials Research
National Bureau of Standards
Washington, D. C. 20234

Abstract

The simulation of electron trajectories by means of the Monte-Carlo calculations offers an attractive alternative to the conventional data reduction procedures in electron probe microanalysis. It is particularly flexible with regard to specimen geometry, and should be very useful for the analysis of thin films and similar materials. However, as in the conventional procedures, approximations and empirical adjustments are necessary for the development of a useful model. The experiences derived from such a model can in turn be used to improve the conventional algebraic correction schemes.

Key words: Data reduction; electron probe; Monte-Carlo calculations; thin layers.

The techniques for data reduction in electron probe microanalysis have remarkably improved in the last years due to the refinement of data handling schemes and to the increased availability of large computers. Nevertheless, the accuracy now achievable is still short, by about a factor of ten, of the precision of the x-ray measurement with the electron probe. Further development of the procedure is hampered by the logical inconsistency of the conventional model. The problem stems mainly from the roundabout way in which the scattering of electrons by the target material is treated. In the first step (stopping power calculation), the scattering is ignored and the primary x-ray generation is calculated under the assumption that all electron trajectories terminate within the specimen. Next (backscatter loss correction), the loss of x-ray production due to the backscattering of electrons is taken into account by means of an empirical factor derived from experiments on backscattering. Finally (absorption correction), the depth distribution of primary x-ray generation is obtained from empirical equations obtained by another unrelated set of experiments [1].

One serious drawback of this conventional approach is the large uncertainty in the values of the empirical backscatter correction factor. This uncertainty affects the accuracy of the analytical result, particularly when the difference in the average atomic number between the specimen and the standard is large. This potential source of error is by no means limited to materials of very high atomic number since the relative uncertainty in the backscatter parameters is worse for low atomic numbers (e.g., for aluminum). Another limitation is the rigid geometry of the model, which assumes a flat semi-infinite specimen and usually an electron beam at a right angle to the specimen surface. Efforts to modify the procedure for the use of oblique electron beams, and for the analysis of thin films appear to be only partially successful. For these reasons, a different approach to the electron-target interaction — the Monte-Carlo method — is receiving increasing attention from electron probe analysts.

This calculation aims to generate a statistically meaningful number of simulated electron trajectories. In this simulation, random numbers are used to choose among regions of equal probability for individual counts. The assumptions often made in the calculations are the following [2]:

1. The deceleration of the electron within the target can be described as a continuous process, with the aid of the Bethe equation.

2. Directional changes of the electron path are essentially due to elastic collisions with individual atoms; the deflection can be described by a model such as the Rutherford scattering model.

3. The production of x-ray photons along the trajectories can be predicted with the help of known relations yielding the ionization cross-sections.

4. The geometric configuration of the specimen can be mathematically defined, and the backscattering of electrons is defined by the exit of the electrons through the specimen boundary surface.

This procedure offers a far larger degree of flexibility than the conventional model. First, it is very easy to adapt it to changes in the geometric set-up, such as an obliquely impinging electron beam or a thin film, either supported or free. Second, the unified treatment of scattering permits a larger number of experimental checks of the model. For a given set of conditions, it is possible to calculate the generation and attenuation of primary x-rays, as well as the backscatter and transmission factors for electrons, and the distribution in angle and energy of the backscattered and transmitted electrons. The calculated parameters can be compared with the experimental evidence; and, if necessary, the model can be empirically modified to produce a better fit of all measurable parameters.

Having stated the great promises which this type of model holds for an improvement of the accuracy of quantitative electron probe microanalysis, we must also consider its limitations. A very obvious hindrance to wider application

is the large amount of calculation required for the performance of data reduction procedures. Thousands of trajectories must be calculated in order to obtain statistically meaningful results. As in the conventional data reduction procedure, simplifications of the model of interaction of the electron with the target atoms are necessary to keep the required computation within reasonable bounds. Such simplifications, however, are potential sources of inaccuracy. Although the available memory and speed of computers are rapidly increasing, it is improbable that Monte-Carlo techniques will be applied for routine data reduction procedures in the near future. Rather, one hopes that the existence of accurate procedures for the Monte-Carlo calculations will in turn enable us to improve the empirical algebraic models commonly used for data reduction, and to adapt them to special requirements such as for the analysis of thin films. Such an interaction is implicit in a recent proposal by Bishop et al. [3], who derived a simple technique for the estimation of the thickness and composition of surface films from the results of numerical Monte-Carlo calculations. Once an appropriate Monte-Carlo procedure has been obtained, the conventional "correction procedure" can be revised and unified. This would imply the adjustment of the backscatter correction and the depth distribution functions through the same scattering model rather than to unrelated experiments.

Next, we must consider the validity of the assumptions we have listed above. The uncertainties in the application of the Bethe equation have been noted in discussions of the conventional model for electron probe microanalysis [5,6]. A look at the literature concerning the values of mean excitation potentials shows that large uncertainties exist even for pure elements and higher energy levels [4]. There is also evidence of effects of chemical binding, and, at low energies, the Bethe law used in the electron probe data reduction schemes is, at best, an uncertain guide. Duncumb has attempted to improve on this situation by selecting an empirical approach to the values of the excitation potential specifically fitted to improve electron probe

analysis results. It is not clear, however, if this proposal will be successful in the context of new data reduction schemes, since Duncumb's adjustment may have been influenced by other simplifications and effects which were not taken into account in the development of his empirical equation for the excitation potential.

As discussed in the presentation by Reimer [7], there is also uncertainty concerning the choice of an expression for the scattering model, which is, of course, crucial to the success of the method. The Rutherford cross-section, with or without a term for screening, is apparently inadequate for high atomic numbers. Reimer uses the Mott cross-sections instead. There is clearly room for further clarification if the Monte-Carlo technique is to be used effectively.

At the present state of art, it is particularly important to pay close attention to the simplifications which are often introduced in the model in order to reduce the complication of the computation. It should also be noted that the number of scattering acts per trajectory is fixed arbitrarily in some of the models used in practice. We do not conclude from these considerations that the approach is not useful, but we must stress the fact that there is not one single Monte-Carlo approach, but a large number of models which differ by more or less arbitrary simplifications of the real process. The difficulties which are found in the classical model in relation with the laws of electron deceleration, fully persist with the Monte-Carlo approach. They may, in fact, be more severe in situations such as the analyses of thin films in which the relation of depth of penetration and energy loss of the electron become very important.

The importance of the Monte-Carlo calculations is thus twofold: it gives promise for analyses of thin films and related materials, and it provides a sensitive device for the testing and improvement of the conventional data reduction procedures. However, there is not a uniquely defined approach

and even with careful empirical adjustment Monte-Carlo calculations will be effective in the aspects related to only scattering. The uncertainties related to electron decelerations must be resolved by other means.

References

1. Heinrich, K. F. J., "Present State of the Classical Theory of Quantitative Electron Probe Microanalysis," U.S. National Bureau of Standards Technical Note 521, U.S. Government Printing Office (August 1970).
2. Bishop, H. E., Doctoral Thesis, University of Cambridge, United Kingdom (1966).
3. Bishop, H. E., these proceedings.
4. Faou, U., Editor, "Studies in Penetration of Charged Particles in Matter," U.S. Natl. Acad. Sci. - Nat. Res. Council Publ. 133, National Academy of Sciences, Washington, D. C. (1964).
5. Heinrich, K. F. J. and Yakowitz, H., Mikrochim. Acta, p. 123 (Feb. 1970).
6. Heinrich, K. F. J., Anal. Chem. 44, 350 (1972).
7. Reimer, L., these proceedings.

PRACTICALITY OF MONTE CARLO TECHNIQUE TO
QUANTITATIVE MICROANALYSIS⁺)

by

Ruichi SHIMIZU

Department of Applied Physics, Osaka University

Suita, Osaka, Japan

ABSTRACT

Main lines of Monte Carlo calculations are briefly reviewed according to single and multiple scattering approaches for pure elements. A speculation on extending these approaches to composite targets is also described. The affect of the uncertantities in the physical parameters are evaluated by the comparison of resultant physical quantities with experimental data.

As practical applications three investigations are made: (1) the direct simulation of quantitative corrections for specimens of known concentration; (2) the energy dissipation profiles in an organic material; and (3) the simulation of quantitative analysis performed by rotating inclined target method.

In appendix the computer program for the Monte Carlo calculation based on Lewis' multiple scattering treatment is listed.

⁺) This paper was presented by G. Shinoda, Osaka University, Suita, Osaka, Japan

INTRODUCTION

The aim of this paper is a brief critical survey of the present available Monte Carlo techniques for the quantitative corrections in electron probe microanalysis. This paper expresses a personal point of view and makes no attempt to review all the works done on this technique. While the application of Monte Carlo method to investigate the penetration of fast charged particles into matter has been reviewed by Berger⁽¹⁾, the first attempt of applying this method to fundamental study of electron probe microanalysis has been done in rather semi-empirical way by Green.⁽²⁾ His approach was improved by the investigations of Bishop⁽³⁾ and Shimizu et al.⁽⁴⁾ in more complete form in theoretical calculation. Both improved approaches were based on Goudsmit-Saunderson⁽⁵⁾ or Lewis⁽⁶⁾ multiple scattering theories and the screened Rutherford cross section and Bethe's energy loss formula. These investigations have provided us with various quantities, such as electron back scattering factors and X-ray depth distributions. However, these Monte Carlo calculations based on the multiple scattering theory have some defects that the theoretical treatment is not for a finite target but for an infinite one. The fact that we can not solve the equation for the infinite case theoretically so far as the multiple scattering is studied through the treatment of exact Boltzmann equation has been pointed out by Wang and Guth⁽⁷⁾. This difficulty can easily be overcome by basing Monte Carlo calculation on a single scattering model. Reimer⁽⁸⁾ has performed the Monte Carlo calculation by using the cross sections for elastic (Rutherford cross section) and inelastic scatterings. Murata et al.⁽⁹⁾ used the Screened Rutherford cross section and on the other hand Duncumb⁽¹⁰⁾ used the usual Rutherford cross section. These approaches based on single and multiple scattering treatments have

shown a good agreement with experiments respectively, but these are not satisfactory enough to be practically applied to quantitative analysis. To close the remaining gap between theory and experiment, we should check the effects of uncertainty in the input parameters for the theoretical calculation. The resultant analysis might be seriously hampered even if the model itself is satisfactory. This work shows uncertainties in the values of the following parameters; the mean ionization potential in energy loss equation, the screening parameter in scattering cross section, absorption coefficient, and continuous slowing down approximation for energy loss mechanism. With respect to the application of Monte Carlo technique to quantitative analysis these theoretical approaches have been performed on pure elements, so the quantities for composite targets observed in the microprobe can only be estimated by interpolating or extrapolating the results calculated for pure elements. This is also liable to incur inaccuracies in the analysis. In this question a speculation on extending Monte Carlo calculation to a composite target has been proposed by Shimizu et al.⁽¹¹⁾ and another application to Cu-Al alloys has already been published by Nishigori et al.⁽¹²⁾ with multiple scattering approach. Recently the more detailed investigations have been performed by Shimizu et al.⁽¹³⁾ for both single and multiple scattering approaches, by Murata et al.⁽¹⁴⁾ for the single scattering, and by Maurice⁽¹⁵⁾ for the multiple scattering. These approaches have revealed the potentiality not only to provide a more systematic quantitative diagram for multi-element specimens, but also to make more precise assessment of the present Monte Carlo technique through direct comparison of the quantitative analysis from Monte Carlo calculation with the experimental result of a presumably well characterized specimens. This paper also attempts to give a brief survey

of the practicality of Monte Carlo techniques based on single and multiple scattering treatments by applying these techniques to several samples of known concentration for the comparison with experiment. The following first half includes an interpretation of the basic problem of Monte Carlo technique. The second half includes the approaches to practical problems such as energy dissipation in an organic material and quantitative analysis for an inclined target. In the appendix of this paper computer program for the Monte Carlo calculation is given in the hope that this will stimulate discussion and further developments.

II MONTE CARLO CALCULATION PROCEDURES FOR COMPOSITE TARGET

(A) Multiple Scattering

Since the calculation procedures for pure elements have been reviewed elsewhere, the calculative procedures for composite target will be described here, which can easily be reduced to the ones for pure elements. According to Lewis theory the angular distribution can be given as

$$f(\theta) = \frac{1}{4\pi} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos\theta) \exp\left(-\int_0^{\Delta S} \sum_i \kappa_{li} ds\right), \quad (1)$$

$$\kappa_{li} = 2\pi N_i \int_0^{\pi} \sigma_{li}(\theta) [1 - P_l(\cos\theta)] \sin\theta d\theta, \quad (2)$$

where N_i , $\sigma_{li}(\theta)$ and ΔS are atomic density, cross section of i -element and step length. As a cross section we may use the Rutherford

cross section with screening parameter β_l (so called screened Rutherford cross section),

$$\sigma_{li}(\theta) = \frac{Z_i^2 e^4}{4E^2 (1 + 2\beta_l - \cos\theta)^2}, \quad (3)$$

which may be used without screening parameter as well, but in this case we should introduce the lower limit of elastic scattering angle ξ in any way.⁽¹⁰⁾

Reimer⁽⁸⁾ has used a couple of cross sections for elastic (Rutherford cross section) and inelastic scattering for σ_{li} . We may also use Mott scattering cross section for the elastic scattering in better approximation.⁽¹⁶⁾ With respect to the step length we may take a step length constant independently of the kinetic energy of the electron in question as Bishop⁽¹⁷⁾ and Pascal⁽¹⁸⁾ did for pure elements, or it will be taken so as to make the mean number of scattering in each step equal as in the present study.⁽¹⁹⁾ The latter may be somewhat better in the statistical processing and its principle is the same as the deciding of the steplength in single scattering treatment. The energy loss is usually given by Bethe's energy loss equation.

$$\frac{dE}{d\bar{p}S} = - \frac{4\pi e^4}{E} \sum_i C_i \frac{Z_i}{A_i} \ln\left(\frac{1166}{J_i} E\right), \quad (4)$$

(J_i : mean ionization potential)

in which we assumed a continuous slowing down process, usually called as continuous slowing down approximation, for an electron as it travels through a target, whereas energy is in fact lost in discrete amounts.

This energy loss equation can be improved with Spencer-Fano theory⁽²⁰⁾ and it becomes important for the evaluation of the energy loss of the electron near the primary energy.

(B) Single Scattering

Single scattering approaches for composite targets can be performed as well as for pure elements by introducing a simple speculation in calculation procedures, as proposed by Shimizu et al. using a multiple scattering approach.⁽¹¹⁾ Let g_h be the probability that an electron is scattered by h -atom, then g_h is calculated by

$$g_h = \frac{C_h \int \sigma_h d\Omega}{A_h} / \sum_i \frac{C_i \int \sigma_i d\Omega}{A_i} \quad (5)$$

Since on the other hand the step length should follow the Poisson distribution, it is determined by random number as

$$l = -l_0 \cdot \ln R, \quad (6)$$

where l_0 , the mean free path, is given by the inverse of the total cross section.

$$l_0 = \left[\sum_i N_i \int \sigma_i d\Omega \right]^{-1}, \quad (7)$$

The detail of the calculation procedures has been described elsewhere.

Similar but slightly more simplified approaches have been reported by Murata et al.⁽¹⁴⁾ and Shimizu et al.⁽¹³⁾ In principle Monte Carlo calculation

will simulate the real behavior of an electron in a target more accurately as the step length becomes shorter. Hence the single scattering approach generally offers more accurate and detailed information than the multiple scattering, because each step length of the electron trajectory of the present multiple scattering approaches is at least about 20 times longer than the former. Moreover in practical view the single scattering approach needs far less complicated program of the computation at cost of considerably lengthening the time of computation, usually a few times of the multiple scattering calculations. Since the calculation procedures and computer program for single scattering approach for pure elements have already been reported by Curgven and Duncumb,⁽¹⁰⁾ here, a similar construction

for multiple scattering approach will be described in the appendix. The trajectories of an electron of primary energy of 10KeV in a Cu-Au alloy as well as in pure Cu- and Au- targets are depicted from single scattering calculation by a plotter connected with a computer in Fig. 1 as typical examples of the present Monte Carlo simulation of the behaviour of energetic electrons in a composite target. It visualizes how the electron trajectories change as concentration of the constituents changes. The physical quantities⁽²¹⁾ representing the electron diffuse are additionally marked for the comparison. The detail of this investigation will be published shortly⁽²²⁾

(C) Direct Simulation of Quantitative Analysis

In order to assess the Monte Carlo simulation of quantitative analysis, the calculation procedures shown in Fig. 2 was employed. K_A and C_A denote the observed intensity ratio of characteristic X-rays and the concentration of a relevant element A respectively. The calculation is performed to evaluate the calculated direct intensity ratio K_A^* which is calculated intensity ratio of the X-rays emitted from the standard sample and the specimen of known concentration. Since we can evaluate the X-rays production in the specimen as well as the standard sample from the present Monte Carlo calculation directly, the atomic number effect is automatically involved in this calculation procedure and does not need to take account of the atomic number correction as the usual Monte Carlo studies. Then K_A/K_A^* is multiplied to C_A to get the corrected concentration C_A^* and finally the relative errors may be given by the relation $(C_A^* - C_A) / C_A$. The calculation procedures were set out so that the correction factors for absorption and atomic number effects are compared with the other methods⁽²³⁾ e.g. semi-empirical correction of Philbert and Duncumb. The fundamental premise of this approach is the following: the specimen employed for examination fulfills the conditions that the alloy concentration should be known, that

the fluorescence effects should be negligible, and that the atomic number effect should be significant. It should be mentioned that valuable information can be obtained in practice through the investigation of an alloy of heavy elements. This has been studied elsewhere⁽¹⁴⁾ and will not be considered here.

III DISCUSSION

(A) Problem

The basic problem in the present Monte Carlo technique as applied to EPMA is to assess how uncertainty of the physical parameters and formula used in the calculation affects the resultant physical quantities. Hence essential requirement is to see the effects of changes in following various relevant parameters through performing Monte Carlo calculations.

- (i) mean ionization potential,
- (ii) screening parameter,
- (iii) continuous slowing down approximation
(c. s. d. approximation),
- (iv) absorption coefficient.

1) mean ionization potential in Bethe's energy loss equation

Usually we use one of the following expressions for mean ionization potential,

$$J = 11.5 Z \quad (8)$$

$$= 19.5 Z \quad (9)$$

$$= \left\{ 14.0 (1 - \exp(-0.1Z)) + 75.5 / Z^{2/5} - Z / (100 + Z) \right\} Z \quad (10)$$

$$= 9.76 Z + 58.8 Z^{-0.19} \quad (11)$$

or we may also introduce relativistic correction term to them.⁽²⁴⁾ Taking eq. (8) as a standard the affect of these expressions to the resultant physical quantities are compared by using multiple scattering approach. Figs. 3 and 4 show resultant energy dissipation curves calculated for eqs. (8) and (9) with or without relativistic correction factor. Ranges and back scattering coefficients calculated for Cu are tabulated in Table I. The affects for X-ray production may be seen in Fig. 4 in which the affect of changes in absorption coefficient is also plotted. The more distinct test for absorption and atomic number corrections for Al and Fe-Al alloy is found in Table II where the similar changes of backscattering coefficient for different values of mean ionization potential are also tabulated.

2) Screening parameter

There have been, in popular, used two expressions for screening parameter derived by Wenzel⁽²⁶⁾ and Nigam et al.⁽²⁷⁾ and it was evaluated for the expressions of Nigam et al. for the angular distributions of the scattered electron for copper and aluminum at 20KeV as seen in Figs. 5 and 6. Through the comparison with the experiment of Thomas⁽²⁸⁾ we may consider that the expression derived by Nigam et al. is the most appropriate for multiple scattering approach, whereas a simple evaluation made from single scattering calculation by Murata et al.⁽¹⁹⁾ indicated that the expression of Wenzel is rather better, because the resultant angular distribution for half of β value of Nigam et al. is in better agreement with the experiment of Thomas and Cosslett.⁽²¹⁾ Taking account of the fact that in the multiple scattering approach we inevitably introduce some approximations, e. g. in numerical integration, cutting off of higher terms of series expansion etc. it may be better to use Wenzel's expression in present situation so far as the mutual affect caused by the other parameters is not considered.

3) Continuous slowing down approximation

Popular Bethe's energy loss equation is derived on assumption of continuous slowing down process and it incurs inaccuracies in the evaluation for the energy loss of an electron near primary energy E_0 as clarified by Spencer and Fano. This becomes important for the study on secondary electron yield due to primary electrons.⁽²⁴⁾ In Table III the differences in physical quantities calculated by using usual c. s. d. approximation and Spencer-Fano's second approximation are compared with the experiments for pure Al and Fe-Al_{52.9wt%} alloy target. Although this examination for energy loss equation is not sufficiently enough to evaluate the necessity of the improvement of c. s. d. approximation for direct Monte Carlo simulation of quantitative analysis, it will be more effective for the fundamental study on scanning electron microscopy.⁽²⁹⁾

4) Single scattering and multiple scattering treatments

Here we consider some results obtained from Monte Carlo calculation

based on both single and multiple scattering treatment. The simulations were performed by using Bethe's energy loss equation and the screened Rutherford cross section with the screening parameter of Nigam et al. Figs. 6a and b are the depth distributions of Al- and Cu K α Xrays in pure samples. We find significant discrepancies among them, which seems to incur remarkable discrepancy in absorption correction. We will come back to this question again in next section. Table IV shows the backscattering coefficients calculated by Bishop⁽²⁰⁾ and by Shinoda et al.⁽¹⁹⁾ from multiple scattering calculations and by Murata et al.⁽¹⁴⁾ from the single scattering. The experimental data published by several investigators are also tabulated for the comparison. The Table III will provide a clearer scope in this question for the practical use in EPMA. From these result we may tentatively draw out the conclusion that the Monte Carlo technique does not bring about significant difference in the direct simulation of quantitative analysis between single and multiple scattering approaches, whereas the physical quantities themselves shows some discrepancies.

5) Absorption coefficient

For absorption correction in quantitative analysis the uncertainty of mass absorption coefficient values hampers precise analysis as tested systematically by Heinrich.⁽⁹⁶⁾ Even in present this question still remains unsolved for us specifically for X-rays of longer wave length. So in the present study two different values of absorption coefficient were used by referring to the tables tabulated by Birks⁽³⁷⁾ and Heinrich⁽⁹⁶⁾ respectively for they are most popularly used in EPMA. Table V gives a more direct view for this question how the discrepancies in two absorption coefficient values cause uncertainty in analytical results for Fe-Al_{24.09 wt %}. The multiple scattering approach was adopted for Monte Carlo calculation to save the time of computation. The calculations were compared with semi-empirical correction technique of Philibert and Duncumb.

The details of the calculation and the investigation on other specimens, Ni-Al, Cu-Al and Ti-Al alloys have been published elsewhere.⁽²⁵⁾ Consequently the application of the Monte Carlo technique to the quantitative analysis provide an essential approach to assess the Monte Carlo simulation through the comparison with analytical result of a presumably well characterized test specimen.

(B) Application to Practical Problem

Since the practical M. C. simulation of quantitative correction procedures has been described in the preceding paragraph, we will here consider about the application of rather new types and compare the predictions of theory with the experiments.

(1) Energy dissipation of an electron in an organic specimen⁽³⁸⁾

The Monte Carlo calculation based on single scattering treatment was simply applied to simulate the energy dissipation generated in polymethyl-methacrylate with a electron beam of 29KeV energy. Fig. 7 shows the energy dissipation profiles of the theoretically predicted and of the experiment. Although we may consider from this result that the present Monte Carlo approach will be very useful for the study of energy dissipation of an energetic electron in an organic and biological specimens, it should be noted that the charging effect, caused by electrons which come to rest in the material, hampers the ideal scattering process to broaden the profile, and this affect becomes more serious as the primary energy of a electron beam decreases.⁽⁴⁰⁾

(2) Quantitative analysis of inclined target⁽⁴¹⁾

One of most promising approaches to make a quantitative analysis of weak intensity element in a specimen is to set the specimen inclined against the electron probe and to detect the relevant X-rays with nondispersive method. It seems, however, to be still problematic for we have no such an appropriate correction method for the inclined target as Philibert-Duncumb's corrections for normal incidence. On the other hand Monte Carlo technique has in principle potentiality to provide a quantitative correction of same accuracy as the normal incidence. Hence it is worthwhile to apply the present technique to a practical rotating inclined target method to assess its practicality to the quantitative analysis of inclined target. This will enable us in theoretical interest to assess the fidelity of the Monte Carlo simulation in more detail because the rotation of the target

provides a plenty of data on X-ray absorption in the target which are to be compared with theoretical prediction. Fig. 8 shows the schematic diagram of rotating inclined target method and the experimental results obtained for Fe-Al 24.09 wt% alloy with Shimadzu-ARL-7 channel type EMX are shown in Figs. 9 and 10. The direct intensity ratios predicted by Monte Carlo calculation for various angles of rotation φ are tabulated in Table VI with the direct intensity ratios measured, where we used absorption coefficient values from Birk's table. The relative errors were obtained in the same manner as in the former section. The relative errors are quite small and the agreement of the calculation with the experiment is satisfactory for Fe K α analysis. As for Al K α analysis, however, the discrepancies are rather larger than a few percents. This should be mainly attributed to the difficulties in the experimental technique especially in the adjustment of the sample position at the spectrometer, and the strong absorption of Al-K α in the specimen emphasizes the affect of out-focus positioning to incur inaccuracies in the measurements. However this difficulty will be removed by adopting non-dispersive method to expect at worst the same accuracy in quantitative correction as in normal incidence. That means in this case the relative errors should reduce to a few percents as seen in Table V.

IV CONCLUSION

The present speculation for Monte Carlo simulation of the electron behavior in a composite target is quite promising to realize the quantitative analysis under more general boundary conditions, it is, however, not very satisfactory to provide the correct diagram for a composite specimen of given concentration, that meets the requirement of electron microprobe-analyst. The major weakness of this Monte Carlo approach lies, in our judgement, in somewhat uncertainties of physical parameters. Some improvement might be expected from an approach to find an appropriate ensemble of physical parameters by introducing more accurate formulas e. g. Mott scattering cross section instead of the Rutherford cross section for elastic scattering and Spencer-Fano theory for energy loss evaluation. In this purpose the direct Monte Carlo simulation of quantitative analysis may be one of the most effective approach to find an optimal ensemble of the physical parameters, which results in the least relative errors in analytical result. It is clear that more reliable mass absorption coefficients, specifically, for X-rays of long wave length are required before the above approach can be refined. The arrangement of inclination of target against electron beam will be one of a promising technique to avoid a strong absorption as well as to perform the quantitative analysis with detecting weak intensity X-rays by non-disperse solid state detectors more easily. For this technique we may expect that the Monte Carlo corrections for an inclined specimen enables us to perform the quantitative analysis with as high accuracy as that presently realized for normal incidence, or, in principle, with higher accuracy since absorption effects become of less importance. The application to an organic material suggests that the present technique is very useful to understand the real electron behavior in a biological specimen and is helpful for scanning electron microscopy in medicinal and biological fields.

ACKNOWLEDGEMENT

The author wishes to thank most sincerely Prof. G. Shinoda for his helpful comment and suggestion, and is indebted to Dr. Preuß for invitation to this publication. The author gratefully acknowledges the assistance of Dr. K. Murata, Mrs. N. Nishigori, Mr. T. Matsukawa and Mr. T. Ikuta, their contributions formed an essential part of the preparation of this paper.

REFERENCES

- (1) Berger, M. J., Methods in Computational Physics. vol. 1, Eds. B. Adler, S. Fernbach and H. Rotenberg, N. Y. Academic, (1963) p. 53.
- (2) Green, M., Proc. Phys. Soc. 82, 204 (1963).
- (3) Bishop, H. E., Proc. Phys. Soc. 85, 855 (1965).
Bishop, H. E., "Optique des Rayons X et la Microanalyse", Hermann, Paris (1966).
- (4) Murata, K., Shimizu, R. and Shinoda, G., Technol. Repts of Osaka Univ. 16, 121 (1966).
Shimizu, R., Murata, K. and Shinoda, G., "Optique des Rayons X et la Microanalyse", Hermann, Paris (1966).
- (5) Goudsmit, S., and Saunderson, J. L., Phys. Rev. 57, 24 (1940).
- (6) Lewis, H. W. Phys. Rev. 78, 526 (1950).
- (7) Wang, M. C., and Guth, E.: Phys. Rev. 84, 1092 (1951).
- (8) Reimer, L., Optik 27, 86 (1968).
- (9) Shimizu, R. and Murata, K., Proc. 5th National Conference on Electron Probe Society of America, New York (1970).
- (10) Duncumb, P., Proc. 5th National Conference on Electron Probe Society of America, New York (1970).
Curgenven, L. and Duncumb, P., TI Research Laboratories Report 303 (1971).
- (11) Shimizu, R., Ikuta, T., Nishigori, N. and Murata, K., Jap. J. Appl. Phys. 9, 1429 (1970).
- (12) Nishigori, N., Shimizu, R. and Murat, K., J. Appl. Phys. to be published.
- (13) Shimizu, R., Nishigori, N., and Murata, K., Proc. 6th International Conference on X-ray Optics and Microanalysis, Osaka (1971).
- (14) Murata, K., Matsukawa, T. and Shimizu, R., Proc. 6th International Conference on X-ray Optics and Microanalysis, Osaka (1971).

- (15) Maurice, F. and Henoc, J., Proc. 6th International Conference on X-ray Optics and Microanalysis, Osaka (1971).
- (16) Reviewed by R.D. Birkhoff., Encyclopedia of Physics. vol. XXXIV (Springer, Berlin 1958) p.53.
- (17) Bishop, H.E., Proc. Phys. Soc. 85, 855 (1965).
 Bishop, H.E., Brit. J. Appl. Phys. 18, 703 (1967).
 Bishop, H.E., Brit. J. Appl. Phys. 1, 673 (1968).
- (18) Pascal, B., Electricite de France, Report D 120 MAT/C 011 (1969).
- (19) Murata, K., Shimizu, R., and Shinoda, G., Technol. Repts of Osaka Univ. 16, 121 (1966).
 Shinoda, G., Shimizu, R. and Murata, K., "Quantitative Electron Probe Microanalysis" ed. K.F.J. Heinrich, N.B.S. Special Publication 293, 155 (1968).
 Shimizu, R., and Murata, K., J. Appl. Phys. 42, 387 (1971).
- (20) Spencer, L.V. and Fano, U., Phys. Rev. 93, 1172 (1954).
- (21) S.G. Tomlin, Proc. Phys. Soc. 82, 465 (1963).
 Kanaya, K. and Okayama, S., J. Phys. D. Appl. Phys. 5, 43 (1972).
 Cosslett, V.E. and Thomas, R.N., Brit. J. Appl. Phys. 15, 833 (1964).
 Cosslett, V.E. and Thomas, R.N., Brit. J. Appl. Phys. 15, 1283 (1964).
 Cosslett, V.E., Brit. J. Appl. Phys. 15, 107 (1964).
- (22) Matsukawa, T., Murata, K. and Shimizu, R., to be published in Phys. Stat. Sol. (a).
- (23) For example see the paper by D.M. Pool, "Quantitative Electron Probe Microanalysis" ed. K.F.J. Heinrich, N.B.S. Special Publication, 298, 93 (1968).
- (24) Shimizu, R., Honji, M. and Murata, K., Jap. J. Appl. Phys. 9, 1291 (1970).

- (25) Shimizu, R., Nishigori, N. and Murata, K., Technol. Repts. of Osaka Univ. 22, No. 2 (1972).
- (26) Wenzel, G., Z. Phys. 40, 590 (1927).
- (27) Nigam, B. P., Saunderson, M. K. and Ta-You, Wu., Phys. Rev. 115, 441 (1959).
- (28) Thomas, R. N., Ph. D. Thesis Cambridge (1961).
- (29) Shimizu, R. and Murata, K., J. Appl. Phys. 42, 387 (1971).
- (30) Drescher, H., Reimer, L. and Seidel, H., Z. angew. Phys. 29, 331 (1970).
- (31) Bishop, H. E., "Optique des Rayons X et la Microanalyse" Hermann, Paris (1966).
- (32) Kanter, H., Ann. Phys. 20, 144 (1957).
- (33) Wittry, D. B., *ibid.*
- (34) Colby, J. W., Wise, W. N. and Cowley, D. K., Advan. X-ray Anal. 10, 447 (1967).
- (35) Heinrich, K. F. J., *ibid.*
- (36) Heinrich, K. F. J., "The Electron Microprobe" eds. McKinley, T. D., Heinrich, K. F. J. and Wittry, D. B., Wiley, New York (1966) p. 296.
- (37) Birks, L. B., "Electron Probe Microanalysis" Interscience Publishers, N. Y. (1963) Appendix 3.
- (39) Herzog, R. F., Greeneich, J. S., Everhart, T. E., and Van Duzer, T., *ibid*, pp 483-494. (to appear also in IEEE, PG-ED, May 1972). See also Everhart, T. E., Herzog, R. F., Chung, M. S. and DeVore, W. J., Proceedings of the 6th International Conference on X-ray Optics and Microanalysis, to be published.
- (40) Everhart, T. E. in private communication.
- (41) Shimizu, R., Murata, K., Nishigori, N., Shiraiwa, T., and Fujino, N., Proc. 7th National Conference on Electron Probe Society of America, San Francisco (1972).

FIGURE CAPTIONS

Fig. 1. Trajectories of electrons simulated by the Monte Carlo method.

ρR_m : experimental mean range (Cosslett and Thomas), ρR_x :
experimental extrapolated range (Cosslett and Thomas), ρR_T :
depth of complete diffusion (Tomlin),
 ρZ_D : depth of complete diffusion (Kanaya and Okayama),
 ρZ_E : depth of maximum energy dissipation (Kanaya and Okayama),
 ρZ_C : experimental depth of complete diffusion (Cosslett and
Thomas).

(a); Trajectories of electrons for copper target at 10KV.

(b); Trajectories of electrons for Cu-Au alloy (50-50 wt. %,
mean atomic number 54, mean atomic weight 130.257) at 10KV.

(c); Trajectories of electrons for a gold target at 10KV.

Fig. 2. Diagram for assessment of Monte Carlo simulation in quantitative analysis.

Fig. 3. Normalized energy loss distribution for copper: Curves represented by , - - - - , — are obtained by Monte Carlo calculation for three different expressions of stopping power for an incident beam energy of 30KeV. $I(z)dz$ is the energy dissipated between z and $z+dz$. Broken curve, by Bishop with Monte Carlo calculation, chain curve, theoretical calculation by Spencer (25 KeV).

Fig. 4. Depth distribution of Al $K\alpha$ -radiation: The curves — — —, — — — are present calculations by Monte Carlo method for different two expressions of stopping power at 29.3 KeV. The curves — — —, and are obtained experimentally at 30KeV by the angular distribution for the value of absorption coefficient of aluminum for Al $K\alpha$ -radiation, 0.3857 and 0.459 cm²/mg, respectively. —; obtained by Henoc by tracer method at 29 KeV.

Fig. 5-a. Comparison of calculated angular distribution with experiment for copper at 20 KeV.

———— Theoretical, by Eq. (5) : $\beta = 2.52 \times 10^{-3}$.
- - - - - Experimental, (Cosslett and Thomas).

Fig. 5-b. Comparison of calculated angular distribution with experiment for aluminum at 20 KeV.

———— Theoretical, by Eq. (5).
. Experimental values of R. N. Thomas.

Fig. 6-a. Depth distributions of characteristic X-ray for copper; experimental and theoretical curves.

Fig. 6-b. Depth distributions of characteristic X-ray for aluminum; experimental and theoretical curves.

Fig. 7. Energy dissipation profiles of 29 KeV electrons in polymethylmethacrylate;

(a) Comparison of the calculation with experiment ⁽³⁹⁾.

(b) Another calculation for the study of the energy dissipation at the vicinity of the incident point.

Fig. 8. Schematic diagram of rotation of inclined target.

Fig. 9. X-ray intensities of FeK α versus angle of rotation φ for Fe-Al 24.09 wt % alloy target at 20, 25 and 30 KV, $\alpha = 30^\circ$

Fig. 10 X-ray intensities of AlK α versus angle of rotation φ .

TABLES

Table I. The range of 30 KeV electron in copper calculated by integrating the equations (a), (b) and (c), respectively:

$$-\frac{dE}{dS} = \frac{2\pi e^4 NZ}{E} \ln \frac{2E}{11.5Z}, \quad (a)$$

$$= \frac{2\pi e^4 NZ}{E} \ln \frac{2E}{13.0Z}, \quad (b)$$

$$= \frac{2\pi e^4 NZ}{E} \ln \frac{1.166 E}{13.0Z(1-(v^2/c^2))}. \quad (c)$$

Table II. Dependence of the physical quantities on the energy loss equation in the Monte Carlo calculation of the electron-probe analysis of Al in Fe-Al 59.2 wt% Specimens.

* Experiment of Bishop.

** The value is estimated from the relation $\eta = \sum_i C_i \eta_i$ in which η_i for Fe was read from the interpolation of the experimental data of Bishop.

*** Philibert & Duncumb.

Table III. Quantitative corrections calculated by Monte Carlo methods based on single and multiple scattering models. Fe-Al 59.2 wt%

Table IV. Comparison of Monte Carlo calculations based on single and multiple scattering approaches with experiments on back-scattering coefficient η at normal incidence.

Table V. Details of analyses and relative errors resulting from application of methods of Monte Carlo and Philibert & Duncumb.

Table VI-a. Relative errors of calculated and experimental direct intensity ratio of FeK α for various angle of rotation.

Table VI-b. Relative errors of calculated and experimental direct intensity ratio of AlK α for various angle of rotation

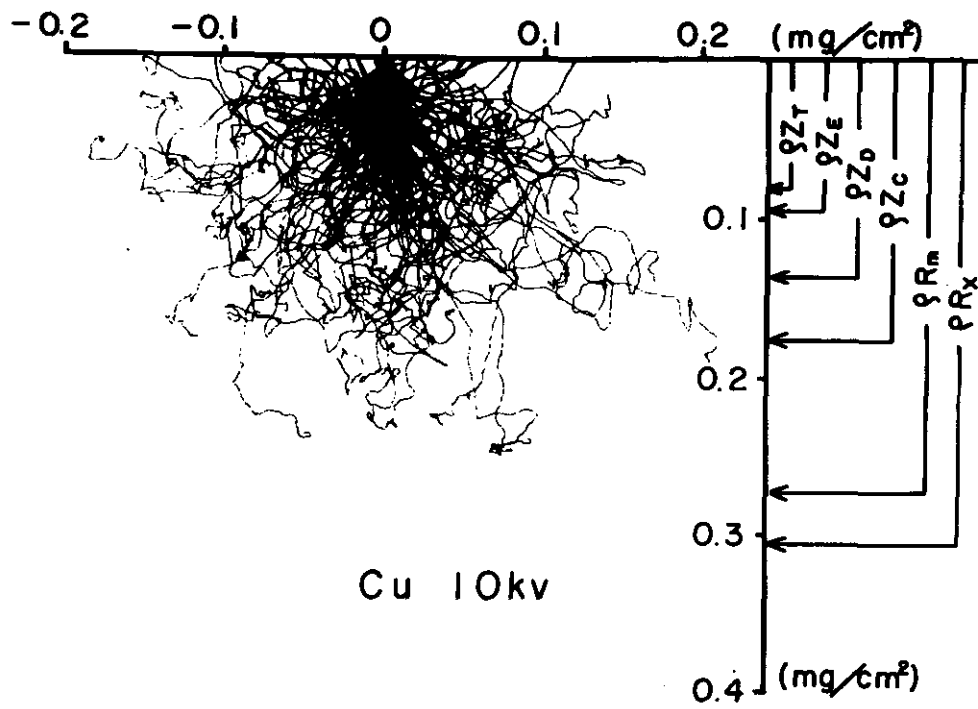


Fig. 1-a

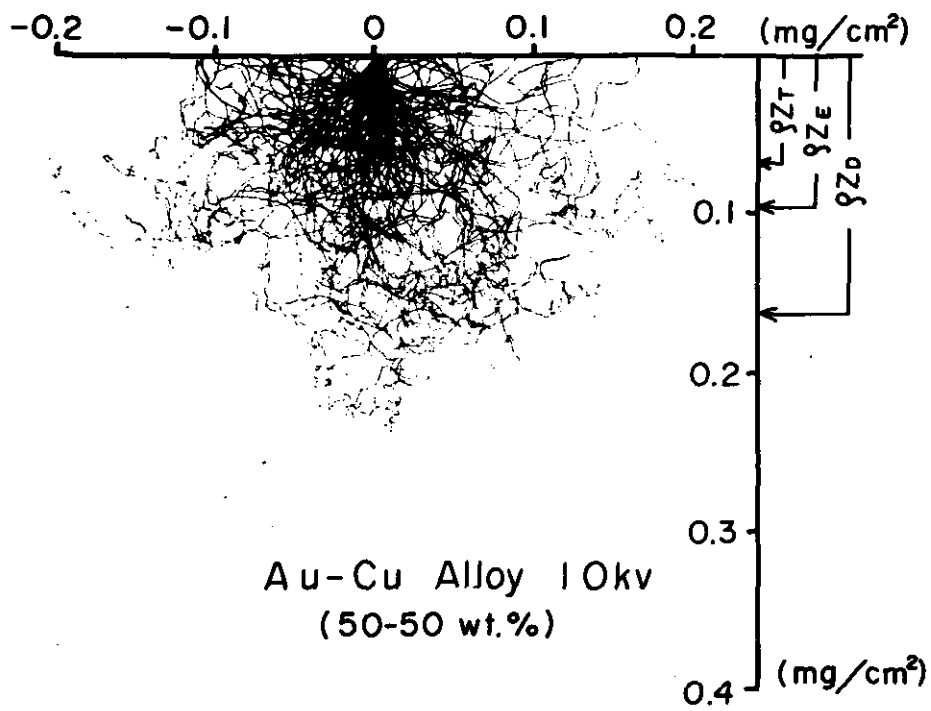


Fig. 1-b

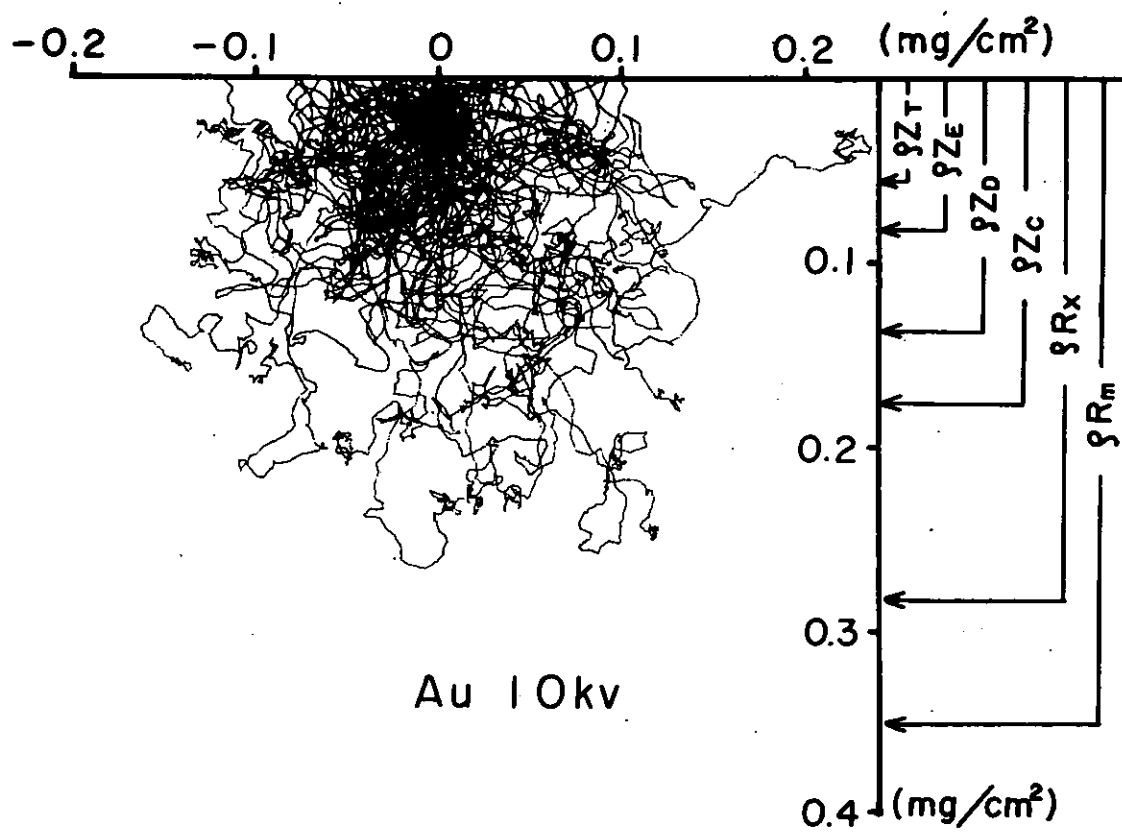


Fig. 1-c

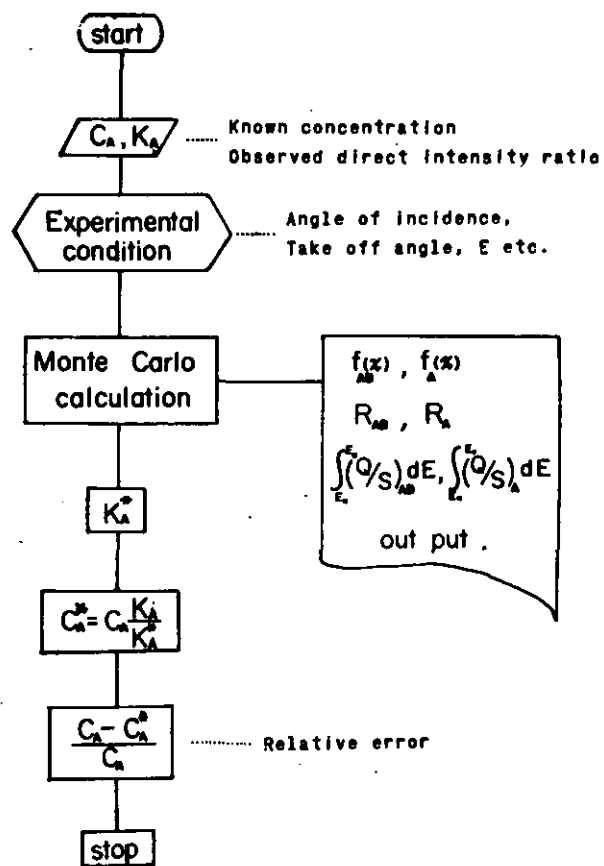


Fig. 2

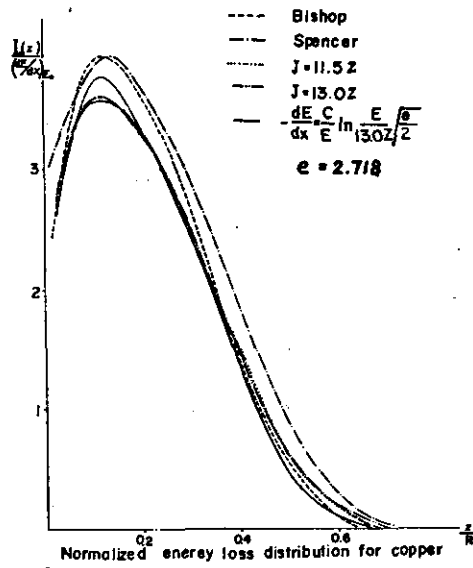


Fig. 3

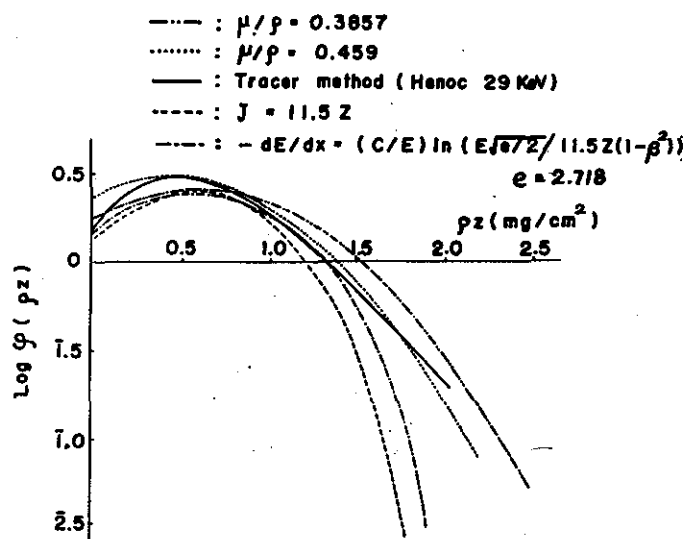


Fig. 4

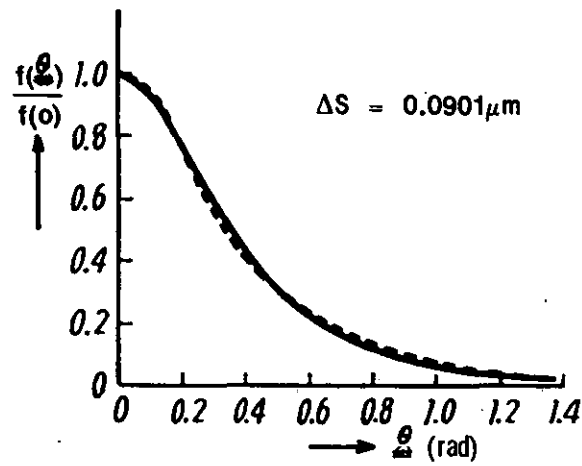


Fig. 5-a

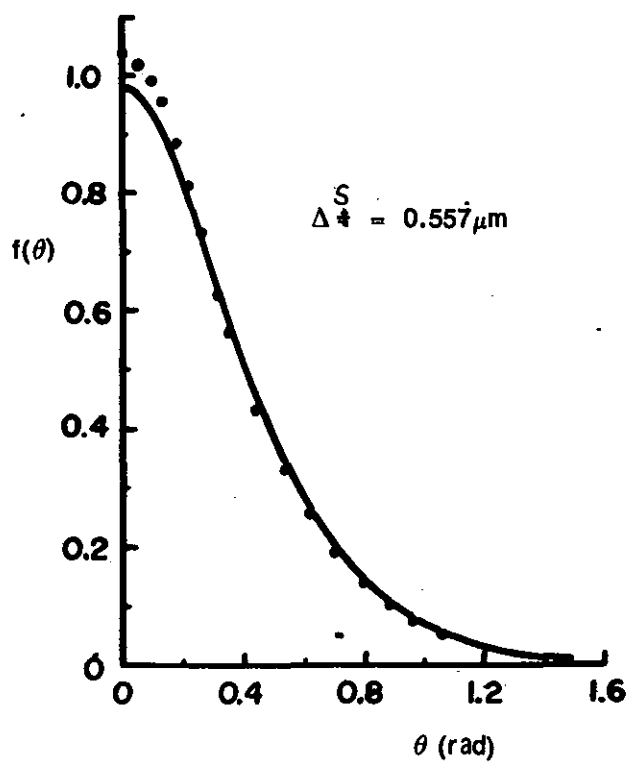


Fig. 5-b

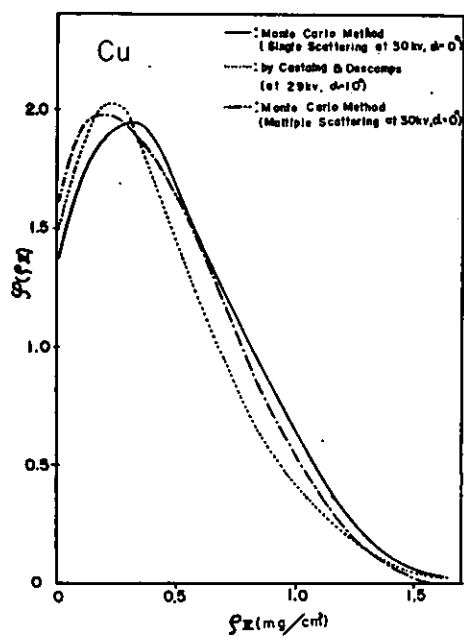


Fig. 6-a

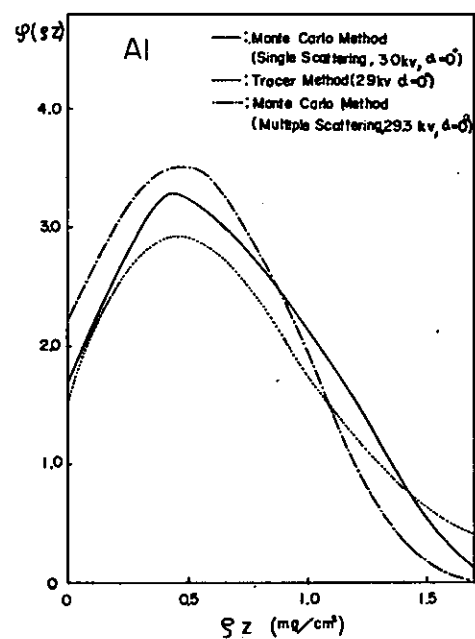


Fig. 6-b

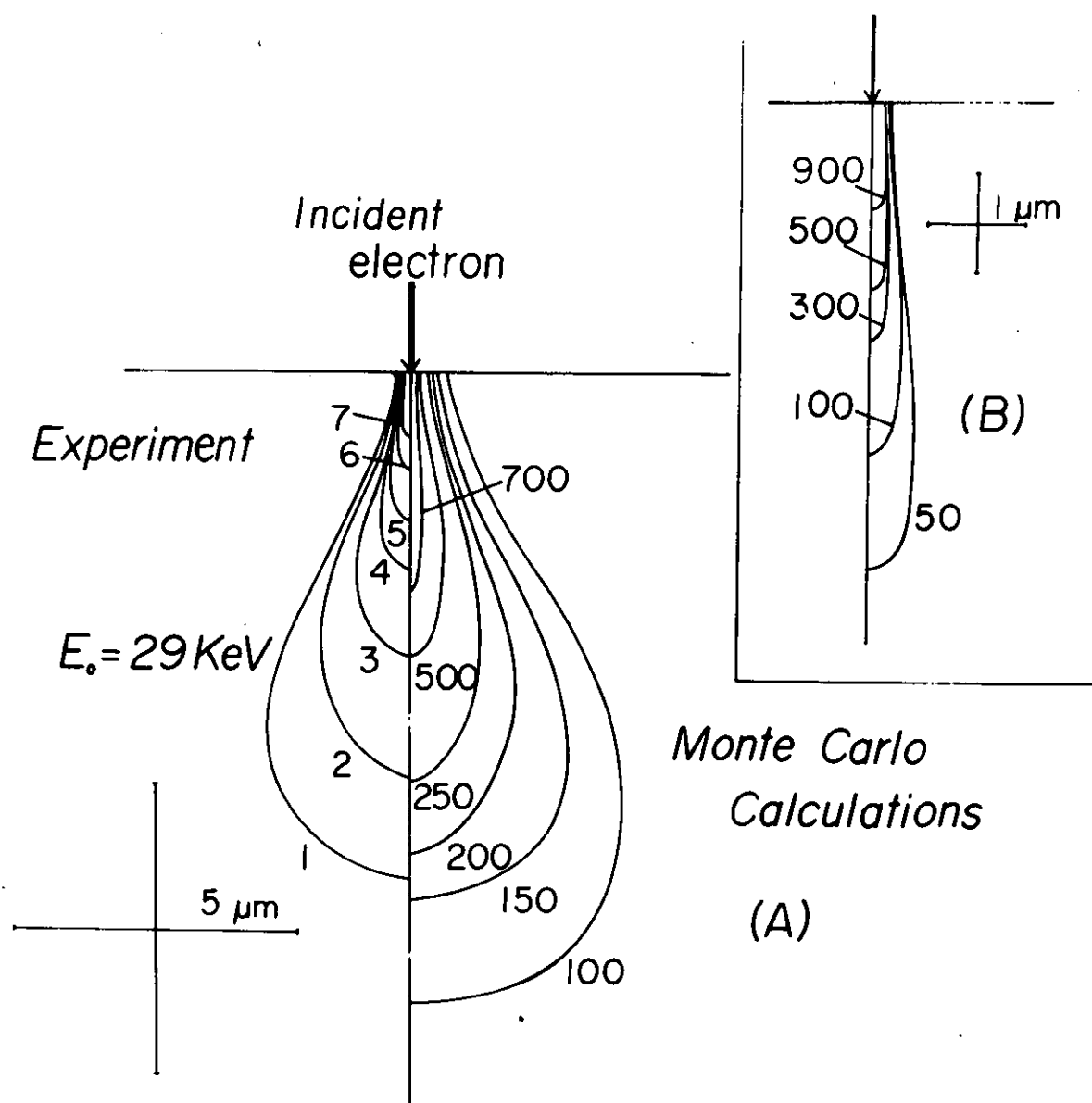


Fig. 7

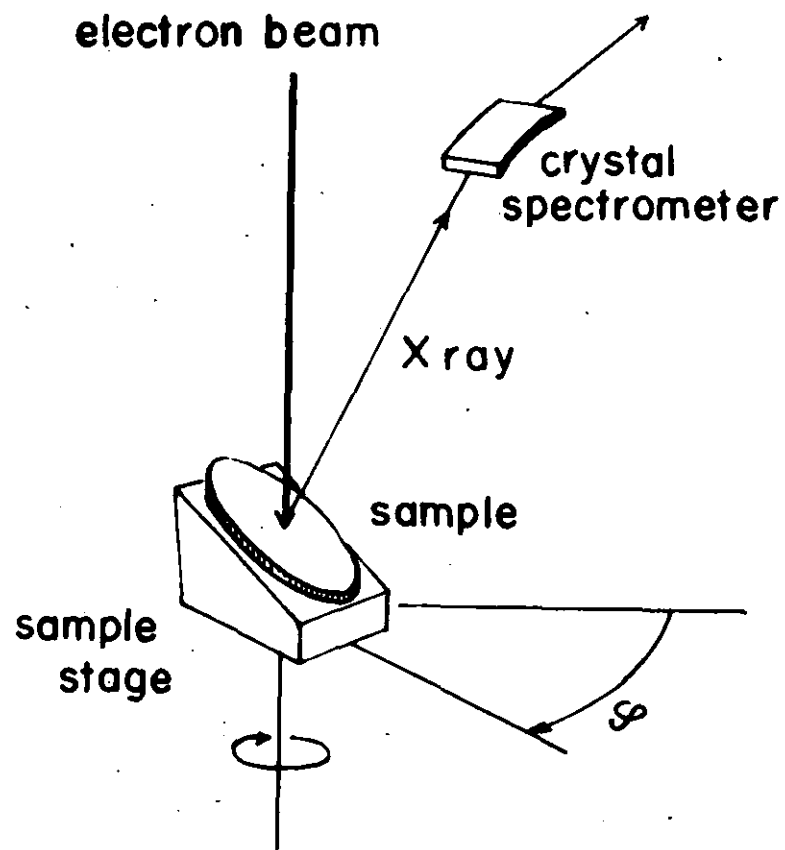


Fig. 8

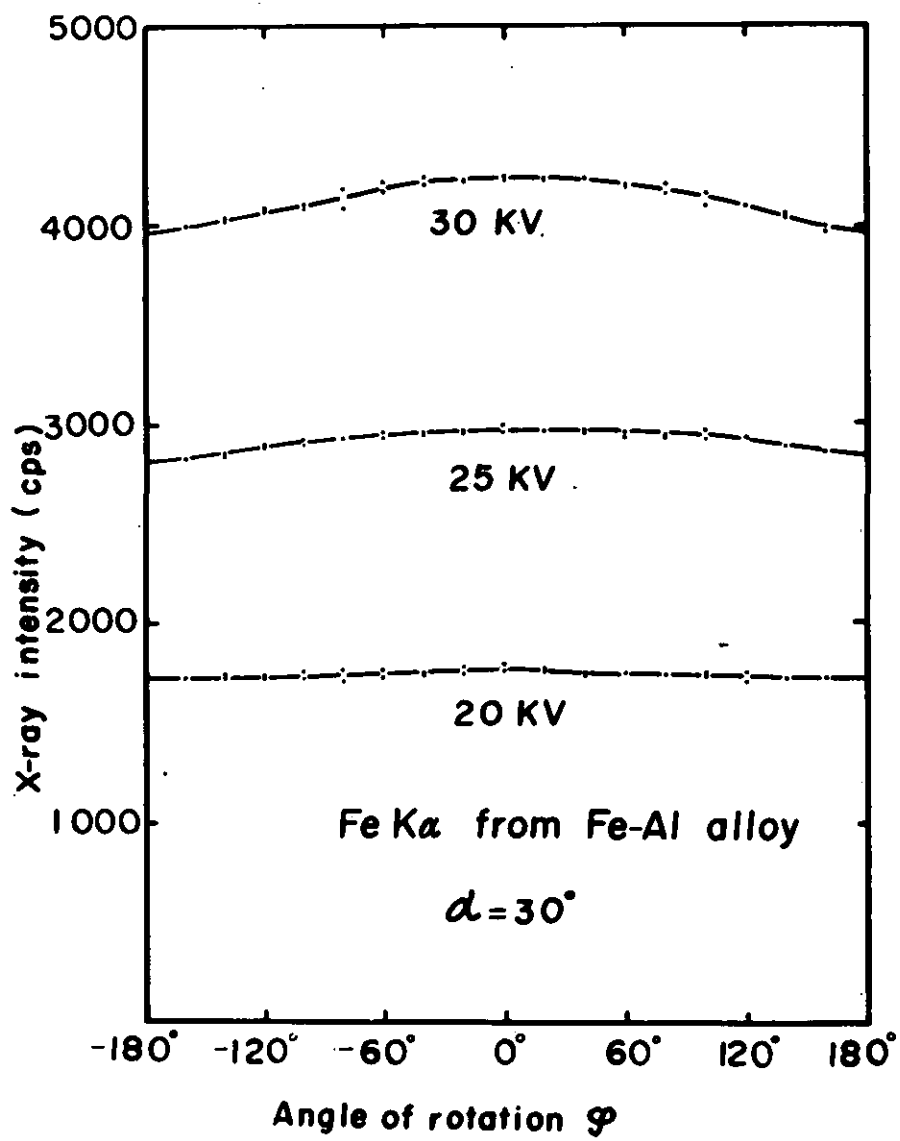


Fig. 9

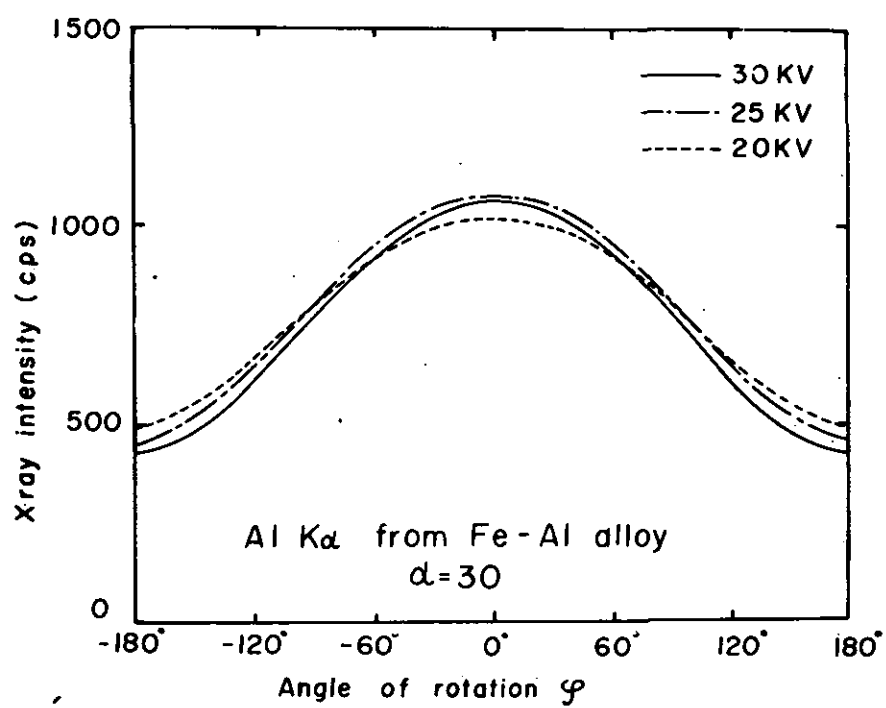


Fig. 10

Table I

	By eq.(a)	By eq.(b)	By eq.(c)
Range (micron)	3.03	3.15	3.59
Backscattering ratio η	0.339	0.374	0.365

Table II

		Spencer-Fano Theory (second approximation) $J=9.76Z+50.82$	Continuous-slowing-down approximation $J=9.76Z+58.82$	Continuous-slowing-down approximation $J=11.5Z$	Other Methods
Backscattering coefficient	Al	0.158	0.173	0.167	0.155 *
	Fe-Al	0.202	0.242	0.222	0.210 **
Absorption correction	Al	0.466	0.465	0.464	0.463 ***
	Fe-Al	0.119	0.120	0.117	0.128 ***
($\text{cosec}\theta=3.407$)	$\frac{f_{AB}(\theta)}{f_A(\theta)}$	0.257	0.259	0.253	0.276 ***
Atomic number correction	Fe-Al	1.03	1.01	1.03	1.05 ***
Relative error $\frac{C_A^* - C_A}{C_A} (\%)$		+ 15.0 %	+ 17.9 %	+ 18.1 %	+ 5.9 % ***

Table III

Quantitative Corrections Calculated
by Monte Carlo Methods based on
Single and Multiple Scattering Models.

FeAl59.2wt%

Radn.	AlK α						
Method	Source	cosec θ	Exper. K α	Absorp correct.	Atom.num. correct.	Calc. C α *	Relative error
Multiple	Calais	3.407	0.182	0.253	1.017	0.707	+19.4%
Single				0.264	1.004	0.688	+16.2%
Philibert & Duncumb				0.276	1.052	0.627	+5.9%

FeK α

Multiple	Calais	3.521	0.370	0.966	0.955	0.401	-1.7%
Single				0.963	0.969	0.396	-2.9%
Philibert & Duncumb				0.966	0.928	0.413	+1.2%

at 30 KeV

Table IV

	Al	Cu	Ag	Au
Multiple Scattering				
Bishop 30kV	0.166±0.006	0.339±0.007	0.447±0.007	0.568±0.007
Shinoda et al 30kV	0.170±0.007	0.331±0.009	<u>0.447±0.007</u>	0.537±0.010
Single Scattering				
Murata et al 30kV	0.134±0.006	0.286±0.011	0.414±0.014	0.521±0.015
Experiments				
Reimer (30) 25.2kV	0.151	0.307	0.403	0.501
Bishop (31) 30kV	0.155	0.319	0.420	0.521
Kanter (32) 30kV	0.17	0.33	0.43	0.49
Wittry (33) 30kV	0.135	0.291	0.388	0.481
Colby (34) 30kV	0.150	0.311	0.411	0.513
Heinrich (35) 30kV	0.149	0.306	0.407	0.512

Comparison of Monte Carlo calculations with experiments by several authors on the backscattering coefficient η at normal incidence.

Table V

Content	Method*	KV	Source	Radn.	cosec θ	Exper. K α	Absorp. correct.	Atom.num. correct.	Calc. CA*	Relative error
FeAl _{24.09} wt%	M.C. (H)	30	Authors	AlK α	1.26	0.825	0.283	1.041	0.285	18.3%
	M.C. (H) ^b					0.825	0.318	1.041	0.249	3.4%
	Ph. & D. (H)						0.310	1.089	0.266	10.4%
	Ph. & D. (B)						0.345	1.089	0.219	- 9.1%
	M.C. (H)	25	Authors	AlK α	1.26	0.975	0.358	1.065	0.256	6.3%
	M.C. (B)					0.975	0.400	1.065	0.229	- 4.9%
	Ph. & D. (H)						0.370	1.107	0.238	- 1.2%
	Ph. & D. (B)						0.404	1.107	0.218	- 9.5%
	M.C. (H)	20	Authors	AlK α	1.26	0.1244	0.475	1.053	0.249	3.2%
	M.C. (B)						0.508	1.053	0.233	- 3.4%
	Ph. & D. (H)						0.447	1.107	0.252	4.4%
	Ph. & D. (B)						0.486	1.107	0.231	- 4.0%
FeAl _{24.09} wt%	M.C. (H)	30	Authors	FeK α	1.26	0.7483	0.992	0.982	0.768	1.2%
	M.C. (B)						0.997	0.982	0.764	0.2%
	Ph. & D. (H)						0.995	0.968	0.777	2.4%
	Ph. & D. (B)						0.996	0.968	0.776	2.2%
	M.C. (H)	25	Authors	FeK α	1.26	0.7417	0.998	0.999 ₆	0.743	- 2.1%
	M.C. (B)						0.998	0.999 ₆	0.743	- 2.1%
	Ph. & D. (H)						0.997	0.963	0.773	1.8%
	Ph. & D. (B)						0.997	0.963	0.773	1.8%
	M.C. (H)	20	Authors	FeK α	1.26	0.7361	1.001	0.970	0.758	- 0.2%
	M.C. (B)						1.000	0.970	0.759	0 %
	Ph. & D. (H)						0.998	0.965	0.765	0.8%
	Ph. & D. (B)						0.998	0.965	0.765	0.8%

- * M.C. (H): Monte Carlo Calculation in which the absorption coefficient of Heinrich was used.
- M.C. (B): Monte Carlo Calculation in which the absorption coefficient of Birks was used.
- Ph. & D: Absorption and atomic number corrections proposed by philibert and Duncumb respectively, (H) and (B) denote the same above mentioned.

Table VI-a

Fe-K α from Fe-Al 24.09wt%, $\alpha=30^\circ$

	KV	0°	30°	60°	90°	120°	150°	180°
K_A^*	30	0.7557	0.7557	0.7511	0.7490	0.7488	0.7480	0.7487
	25	0.7505	0.7505	0.7488	0.7460	0.7481	0.7474	0.7468
	20	0.7449	0.7449	0.7436	0.7425	0.7426	0.7431	0.7438
K_A	30	0.7318	0.7378	0.7456	0.7432	0.7468	0.7407	0.7379
	25	0.7450	0.7462	0.7449	0.7532	0.7592	0.7553	0.7567
	20	0.7417	0.7333	0.7353	0.7373	0.7468	0.7489	0.7489
relative errors (%)	30	3.3	2.4	0.7	0.8	0.3	1.0	1.5
	25	0.7	0.6	-0.01	-1.0	-1.5	-1.0	-1.3
	20	0.4	1.6	-1.1	-0.7	-0.6	-0.8	-0.7

Table VI-b

Al-K α from Fe-Al 24.09wt%, $\alpha=30^\circ$

	KV	0°	30°	60°	90°	120°	150°	180°
K_A^*	30	0.0975	0.0949	0.0878	0.0769	0.0637	0.0552	0.0515
	25	0.1170	0.1145	0.1065	0.0941	0.0787	0.0681	0.0634
	20	0.1452	0.1429	0.1346	0.1214	0.1038	0.0908	0.0848
K_A	30	0.1051	0.1004	0.0908	0.0791	0.0677	0.0591	0.0575
	25	0.1241	0.1227	0.1142	0.1007	0.0875	0.0760	0.0680
	20	0.1536	0.1467	0.1361	0.1197	0.1020	0.0919	0.0903
relative error (%)	30	-7.2	-5.4	-3.3	-2.8	-5.9	-6.6	-10.4
	25	-5.7	-6.7	-6.7	-6.5	-9.0	-10	-6.8
	20	-5.5	-2.6	-1.1	+1.4	1.8	-1.2	-6.1

APPENDIX

A SIMPLE COMPUTER PROGRAM OF MONTE CARLO
CALCULATION FOR QUANTITATIVE CORRECTION

by

T. IKUTA, R. SHIMIZU and K. MURATA

Department of Applied Physics, Osaka University

Suita, Osaka, Japan

In the present Monte Carlo calculation we simulate the trajectory of an electron by zig-zag path consisting of straight path of definite length, i.e. step length, and we consider that the electron travels each step length with certain constant energy until an end of the step, at which the electron will be not only to lose its energy correspondingly to the step length but also to change its direction of motion as Bethe's energy loss formula and Lewis' theory predict respectively. According to the energy loss formula an electron of the kinetic energy E_i loses its energy by

$$E_{i+1} = E_i - \frac{dE}{d\rho S} \rho \Delta S_i \quad (12)$$

at each step ΔS_i , where subscript i means the number of the step beginning with 1 at starting point. This calculation can easily be performed in calculation procedure when the initial step length ΔS_1 is given. The detail of this argument how ΔS_i should be determined has been published elsewhere⁽¹⁹⁾.

The angular distribution can be calculated with Lewis' theory, i.e. eq. (1) for given energy E_i and step length ΔS_i . In each calculation procedure, however, we preliminarily prepare the data cards of the angular distribution to save the time of computation. Thus the present calculation procedure needs the data-card deck of the angular distribution.

In the following the computer program for the angular distribution is firstly described and then the main program for Monte Carlo calculation, which is performed with the preliminarily prepared data-cards is described.

(A) Preparation of Data Cards of Angular Distribution

Simpson's formula is used for the numerical integration of eq. (2) and the program is listed at the end of this appendix. The input variables and card deck alignment is briefly explained in the following.

1) Input variables

V0 (F17.0)	:	Initial energy of the incident electron(KeV unit)
S0 (F17.0)	:	Initial step length of the incident electron (micron unit)
OMEGA0 (F17.0):	:	Minimum angle for Angular distribution printing out; usually 0.0 (radian unit)
OMEGA1(F17.0):	:	Maximum angle for Angular distribution printing out; usually π
VK (F17.0)	:	Shell ionization potential (KeV unit)
NATOM (I 3)	:	Atomic number
A (F17.0)	:	Atomic weight
ROU (F17.0)	:	Weight / unit volume (g/cm^3)
K 0 (I 4)	:	The step number where the data card punch out starts
K 1 (I 4)	:	The step number where the data card punch out ends
L 0 (I 4)	:	Maximum number of series expansion in eq.(1)
N 0 (I 4)	:	Number of sampling point of scattering angle between OMEGA 0 — OMEGA 1
NDIV (I 4)	:	Number of division in Simpson integral formula
ND (I 4)	:	Number of data which should be punched out in one step

2) Card deck alignment

The data card punched out with the program listed below is to be followed by an indication card which indicates the end with punching "1" at 1st column and "0" at 10th column. We will denote this set of the data-cards and indication card by "A" for convenience of further argument. Thus this card deck "A" is used with the following main program cards in the present Monte Carlo calculation.

(B) Main Program

Since the Lewis' theory derives the angular distribution of electrons for infinite medium, it incurs inaccuracies in the prediction of the electron trajectories in the first few steps where the treatment should be for a semi-finite medium. To improve this we introduce, in somewhat practical way, substeps which is taken as a length between the beginning point and the scattering point determined with random number within the steplength.

The main program contains the commands. One of which is, for instance, to perform through an input variable the calculation without substeps or with substeps. Others are for various initial and boundary conditions. The card deck of this program is denoted as "C".

1) Input variables

[SEL (A 4)	: Unit definition of ZDIV (Punch "REAL" or "ROUZ") REAL; micron ₂ unit ROUZ; g / cm ² unit
[ZDIV(F16.0)	: One division of histogram of depth distribution of X-rays
[EDIV(F16.0)	: One division of histogram of energy distribution of backscattered electrons (KeV unit)

THETA0(F16.0):	Angle of incidence	(degree unit)
ESTART(F16.0):	Incident electron energy	(KeV unit)
ESTOP (F16.0) :	Minimum energy of the random simulation of electron trajectories	(KeV unit)
NTRIP1(I.16)	: Number of trajectories	

NASKR(I 1) : {
 =0 Not introduce substeps
 =1 Introduce Substeps up to the j-th
 steps where j is given by NASKS
 =2 Introduce substeps in all steps
 NASKS (I 10) : See the explanation of NASKR=1

[RAND (F 20.0) : Initial value of random number subroutine
(real number of 8 decimal digits)

```
[ IL00P (I 1)      : { =0  Stop this simulation
                       =1  Read in next A-deck
                       =2  Read in next C-deck
```

2) Card deck alignment

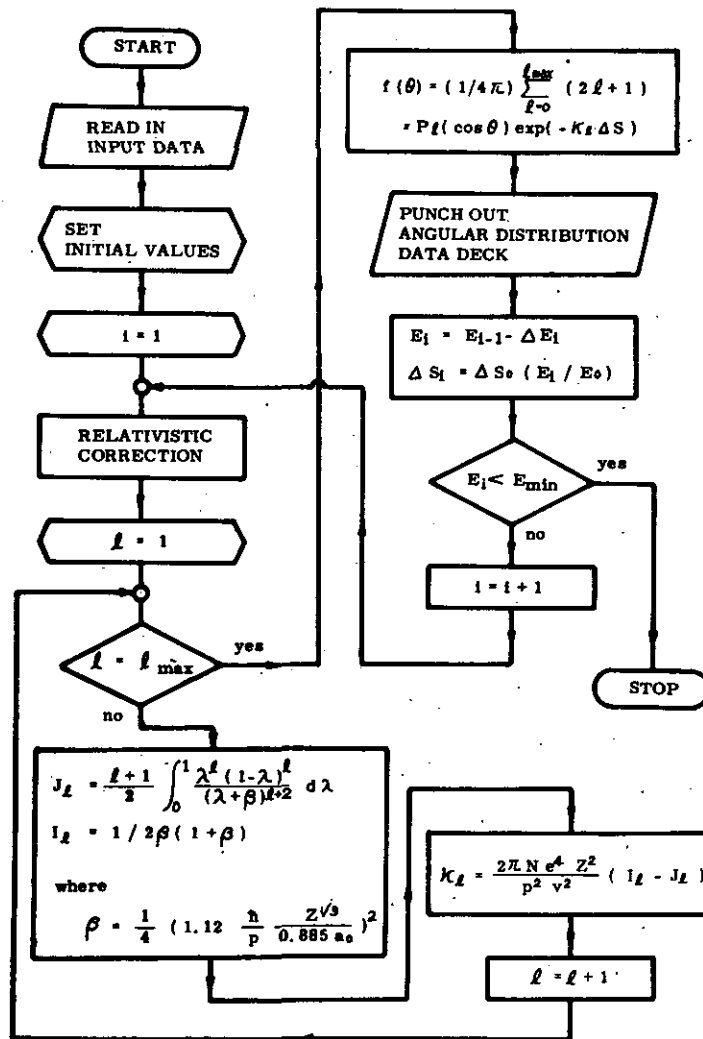
Without interrupting the computation the calculation can be performed for different materials and / or for various initial and boundary conditions with an input variable by aligning the card deck as following:

- (i) The calculation is performed for given material and initial and boundary conditions by the card deck alignment; A_1 , C_1 and input variable $IL00P(C_1) = 0$.
- (ii) The calculation for various boundary conditions, e.g. different angles of incidences etc.; A_1 , C_1 , C_2 , ..., C_n and the input variables $IL00P(C_i \neq n) = 2$ and $IL00P(C_n) = 0$.

(iii) The calculation for various initial and boundary conditions $A_1, C_1, A_2, C_2, \dots, A_n, C_n$ and input variables $IL00P$ ($C_k \neq n$) = 1 and $IL00P(C_n) = 0$.

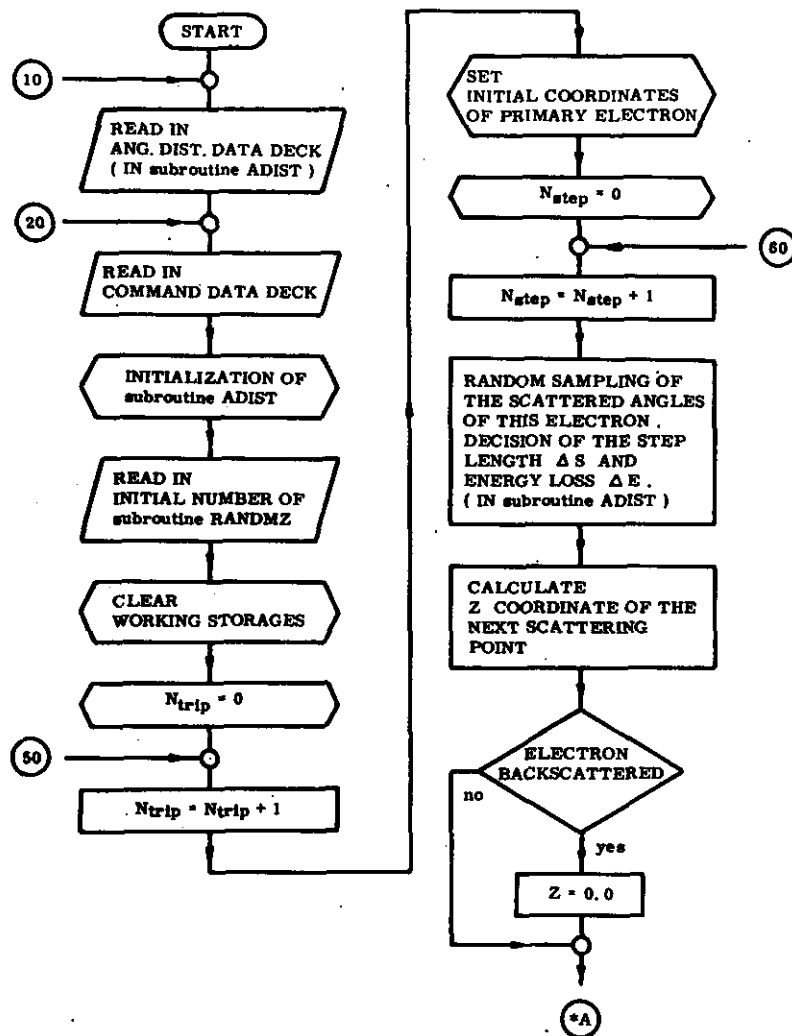
The flow charts of the calculations for angular distribution and the main program are shown below followed by the list of both programs.

Although this program is for a pure element, the program can simply be extended to a composite target as has been published elsewhere⁽¹²⁾.



Flow chart of calculation of angular distribution

Fig. 1



Flow charts of main program in Monte Carlo simulation

Fig. 2-a

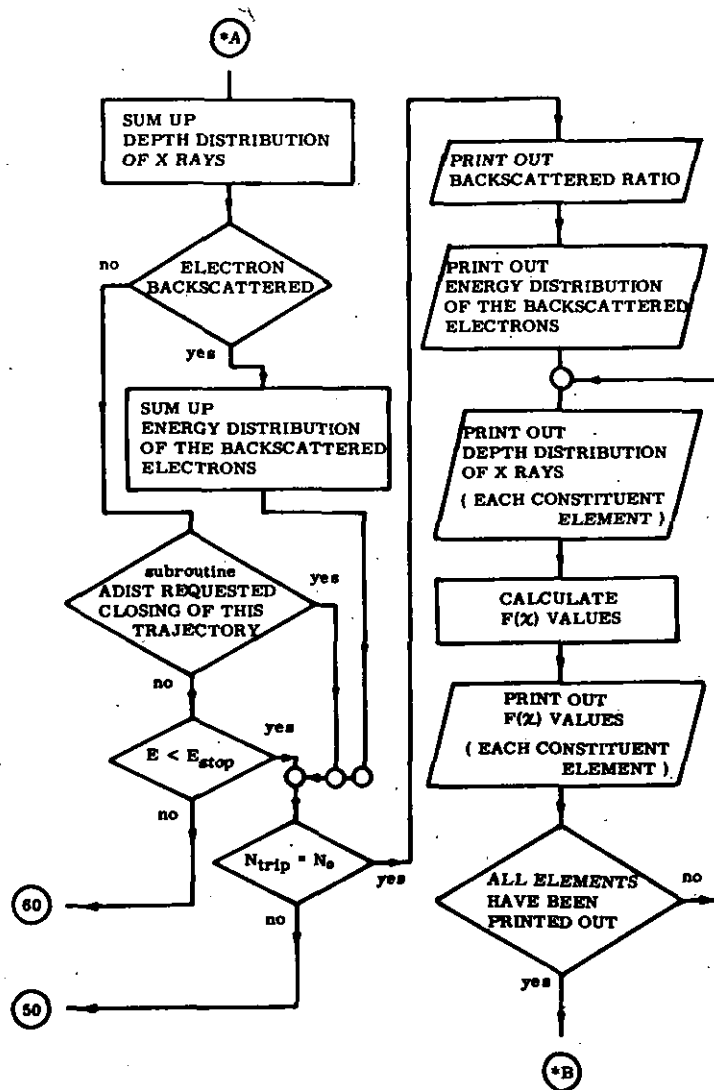


Fig. 2-b

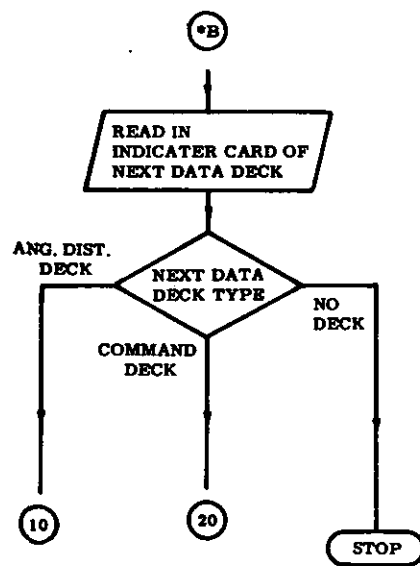


Fig. 2-c

```

C
C   MAIN PROGRAM
C   ANGULAR DISTRIBUTION
1  DIMENSION FK(100),EK(100),FN(400),SN(400),OMEGAN(400),FLL(100),ANS
    IN(100),SUP(400),OMSEND(100)
2  READ(5,201) V0,S0,OMEGA0,OMEGA1
3  READ(5,202) VK,NATOM,A,ROU
4  READ(5,203) K0,K1,L0,N0
5  READ(5,204) NDIV,ND
6  201 FORMAT(4(3X,F17.0))
7  202 FORMAT(3X,F17.0,17X,I3,3X,F17.0,3X,F17.0)
8  203 FORMAT(4(16X,I4))
9  204 FORMAT(16X,I4,16X,I4)
10 WRITE(6,601) V0,S0,OMEGA0,OMEGA1
11 WRITE(6,602) VK,NATOM,A,ROU
12 WRITE(6,603) K0,K1,L0,N0
13 WRITE(6,604) NDIV,ND
14 601 FORMAT(1H1,4(7X,F13.5))
15 602 FORMAT(1H 7X,F13.5,16X,I4,7X,F13.5,7X,F13.5)
16 603 FORMAT(1H 4(16X,I4))
17 604 FORMAT(1H 16X,I4,16X,I4)
C
18 IF(L0.GT.200) STOP
19 PAI=3.1415926
20 V=V0
21 S=S0
22 K=1
23 HBAR=1.05450E-27
24 CLIGHT=2.997925E+10
25 CHARGE=4.80298E-10
26 CHMKS=(10.0*CHARGE)/CLIGHT
27 ABOGN=6.02252E+23
28 ELMASS=9.1091E-28
29 AZERO=5.29E-9
C
30 10 CONTINUE
31 ENERGY=CHMKS*(1.0E+10*V)
32 PMOM=((ENERGY*ENERGY)/(CLIGHT*CLIGHT)+(2.0*ELMASS*ENERGY))*0.5
33 EFFECT=ENERGY/(ELMASS*(CLIGHT*CLIGHT))
34 EFMAS=ELMASS*ENERGY/(CLIGHT*CLIGHT)
35 VELCTY=PMOM/EFMAS
36 PARTN=(ABOGN*ROU)/A
37 RZERO=((FLOAT(NATOM))*0.3333333333)/(0.885*AZERO)
C
38 IF(K.LT.K0) GO TO 90
39 IF(K.GT.1) GO TO 11
40 WRITE(7,707) NATOM,A,ROU,VK
41 707 FORMAT(6X,I4,3(3X,E17.10))
42 WRITE(7,708) V0,S0,ND
43 708 FORMAT(3X,E17.10,3X,E17.10,5X,I5)
44 11 CONTINUE
45 OMEGA=OMEGA0
C
46 ALPHA=(6.28318530*PARTN*(FLOAT(NATOM)*FLOAT(NATOM))*(CHARGE**4.0))
    1/((PMOM*PMOM)*(VELCTY*VELCTY))

```

```

47      BETA=0.25*((1.12*HBAR*RZERO)/PMOM)*((1.12*HBAR*RZERO)/PMOM)
48      BETA=1.5*BETA
49
50      DO 20 L=1,LO
51      CALL INTEGA(L,BETA,ANS,NDIV)
52      ANSN(L)=ANS
53      FJ=0.5*(FLOAT(L)+1.0)*ANS
54      FK(L)=ALPHA*(1.0/(2.0*BETA*(1.0+BETA))-FJ)
55      FKL=FK(L)
56      EK(L)=EXP(-FKL*(1.0E-4*S))
57      20 CONTINUE
58      WRITE(6,301) V,S
59      WRITE(6,302)
60      WRITE(6,303) (L,FK(L),FK(L),ANSN(L),L=1,LO)
61      301 FORMAT(1H1,10X,2HV=.F15.6,3HKEV,4X,12HPATH LENGTH=.F10.6,6HMICRON)
62      302 FORMAT(1H 2(3X,1X,5X,5HFK(L),13X,5HEK(L),13X,6HANS(L),10X))
63      303 FORMAT(1H 2(3X,14,3(2X,1PE16.9)))
64      WRITE(6,611) ENERGY,PMOM,EFFECT,EFMASS,VELCTY
65      WRITE(6,612) PARTN,RZERO,ALPHA,BETA
66      611 FORMAT(1H ///5(10X,1PE15.8))
67      612 FORMAT(1H /4(10X,1PE15.8))
68      OMEGAD=(OMEGA1-OMEGA0)/FLOAT(N0)
69      IF(OMEGAD.LT.0.0) STOP
70      WRITE(6,311) LO,V,S
71      311 FORMAT(1H1/1H .8X,2HL=.14,4X,2HV=.F15.6,3HKEV,4X,12HPATH LENGTH=.F10.6,6HMICRON/1H )
72      WRITE(6,312)
73      312 FORMAT(1H .6X,10HANGLE(RAD),5X,6HF DIST,16X,6HS DIST,25X,6X,10HANG
74      1LE(RAD),5X,6HF DIST,16X,6HS DIST)
75      N=0
76      50 OMEGA=OMEGA0+(FLOAT(N)*OMEGAD)
77      X=COS(OMEGA)
78      P0=1.0
79      P1=X
80      P2=0.5*((3.0*X)*X-1.0)
81      Q1=0.5*(1.0-(X*X))
82      FL=1.0
83      SL=1.0-X
84      L=1
85      60 WN=(2.0*FLOAT(L)+1.0)*EK(L)
86      FL=FL+(WN*P1)
87      SL=SL+(WN*Q1)
88      FLL(L)=FL/12.566370614
89      IF(L.GE.LU) GO TO 70
90      L=L+1
91      P0=P1
92      P1=P2
93      P2=((2.0*FLOAT(L+1)-1.0)*X*P1-(FLOAT(L+1)-1.0)*P0)/FLOAT(L+1)
94      Q1=(X*P1-P2)/FLOAT(L)
95      GO TO 60
96      70 CONTINUE
97      FL=FL/12.566370614
98      SL=SL/2.0
99      FN(N+1)=FL
100     SN(N+1)=SL

```

```

99      OMEGAN(N+1)=OMEGA
100     IF(N.GE.N0) GO TO 80
101     N=N+1
102     GO TO 50
103     80 CONTINUE
104     N01=N0+1
105     WRITE(6,313) (OMEGAN(J),FN(J),SN(J),J=1,N01)
106     313 FORMAT(1H,2(6X,0PF10.7,5X,1PE17.10,5X,1PE17.10,5X))
107     IF(ND.GT.100) ND=100
108     SMAX1=0.0
109     SMAX2=0.0
110     NS1=0
111     151 NS1=NS1+1
112     SMAX2=SN(NS1)
113     IF(NS1.GE.N0+1) GO TO 152
114     IF(OMEGAN(NS1).GT.PAI) GO TO 153
115     IF(SMAX2.EQ.0.0) GO TO 151
116     IF(SMAX1.GE.SMAX2) GO TO 153
117     SMAX1=SMAX2
118     GO TO 151
119     153 SMAX=SMAX1
120     NMAX=NS1-1
121     IF(NMAX.GT.0) GO TO 155
122     WRITE(6,331) K
123     331 FORMAT(1H,75H*****.25HDATA MISS IN SL ** STEP=,16.5H*****)
124     GO TO 155
125     152 SMAX=SN(N0+1)
126     IF(SMAX.LE.0.0) STOP
127     NMAX=N0+1
128     155 CONTINUE
129     DO 156 NS2=1,NMAX
130     SUP(NS2)=SN(NS2)/SMAX
131     156 CONTINUE
132     NS3=1
133     DIVS=1.0/FLOAT(ND)
134     WDIV=DIVS
135     SEND0=0.0
136     SEND1=0.0
137     NS4=1
138     167 CONTINUE
139     IF(NS3.EQ.ND) GO TO 168
140     165 IF(NS4.EQ.1) GO TO 169
141     IF(NS4.GE.NMAX) GO TO 166
142     IF(WDIV.LT.SUP(NS4)) GO TO 166
143     169 NS4=NS4+1
144     GO TO 165
145     166 SEND1=(OMEGAN(NS4-1)+(OMEGAN(NS4)-OMEGAN(NS4-1))*(WDIV-SUP(NS4-1))
146     1/(SUP(NS4)-SUP(NS4-1)))
147     OMSEND(NS3)=0.5*(SEND1+SEND0)
148     NS3=NS3+1
149     WDIV=WDIV+DIVS
150     SEND0=SEND1
151     GO TO 167
152     163 SEND1=OMEGAN(NMAX)
153     OMSEND(NS3)=0.5*(SEND1+SEND0)

```

```

153      CONTINUE
154      NCD1=0
155      NCD2=0
156      IF (V.LT.VK) NCD2=1
157      WRITE(7,705) NCD1,NCD2
158 705  FORMAT(11,4X,15)
159      WRITE(7,701) V,S,K
160 701  FORMAT(2(3X,E17.10),5X,15)
161      WRITE(7,702) (NS5,OMSEND(NS5),NS5=1,ND)
162 702  FORMAT(5(1X,I4,F9.6))
163      WRITE(6,621)
164 621  FORMAT(1H /1H *10X,17H CARD OUT PUT DATA)
165      WRITE(6,622) (NS5,OMSEND(NS5),NS5=1,ND)
166 622  FORMAT(1H *5(1X,I4,F9.6))
167      GO TO 95
168 90  CONTINUE
169      WRITE(6,320) V,S
170 320  FORMAT(1H *5X,5H**** *2HV=,F12.6,2HKV,5X,11HPATH LENGTH=,F10.6,6HMI
171      1CRON,5H ****)
171 95  CONTINUE
172      V=V-((6.28318530*(CHARGE*CHARGE)*(CLIGHT*CLIGHT)*PARTN*FLOAT(NATOM
173      1)))/(1.0E+22*V))*ALOG((1.166E+3*V)/(11.5*FLOAT(NATOM)))*((1.0E-4)*S
174      2)
173      IF (V.LT.0.0) GO TO 100
174      S=S0*(V/V0)
175      IF (K.GE.K1) GO TO 100
176      K=K+1
177      GO TO 10
178 100 CONTINUE
179      STOP
180      END

```



```

1      SUBROUTINE INTEGA(L,BETA,ANS,NDIV)
2      DOUBLE PRECISION DANS,DX1,DX2,DX3,DY1,DY2,DY3,DH,DF,DV,D1,D2
3      IF(L.NE.1) GO TO 5
4      ANS=0.5*(1.0+2.0*BETA)/(BETA*(1.0+BETA))-ALOG((1.0+BETA)/BETA)
5      GO TO 50
6      5 CONTINUE
7      DV=DBLE((FLOAT(L)*BETA)*0.5)
8      ANS=0.0
9      I=1
10     D1=0D1
11     D2=DV
12     IF(D2.GE.1D0) D2=1D0
13     GO TO 60
14     40 I=2
15     D1=D2
16     D2=D1+2D+1*DV
17     IF(D2.GE.1D0) D2=1D0
18     GO TO 60
19     45 I=3
20     D1=D2
21     D2=1D0
22     GO TO 60
23     60 DANS=0D1
24     DH=(D2-D1)/DFLOAT(NDIV)
25     DX1=D1
26     DX2=5D-1*DH+DX1
27     DX3=DH+DX1
28     DY1=DF(L,BETA,DX1)
29     N=1
30     10 DY2=4D0*DF(L,BETA,DX2)
31     DY3=DF(L,BETA,DX3)
32     DANS=DANS+((DY1+DY2)+DY3)
33     IF(N.GE.NDIV) GO TO 20
34     N=N+1
35     DX2=DX2+DH
36     DX3=DX3+DH
37     DY1=DY3
38     GO TO 10
39     20 DANS=(DANS*DH)/6D0
40     ANS=ANS+SGL(DANS)
41     GO TO(40,45,50),I
42     50 CONTINUE
43     RETURN
44     END

```

```

1      DOUBLE PRECISION FUNCTION DF(L,BETA,DX)
2      DOUBLE PRECISION DBETA,DX,DVAR
3      DBETA=BETA
4      DVAR=(DX*(1D0-DX))/(DX+DBETA)
5      IF(DVAR.LE.0D1) DVAR=0D1
6      DF=(DVAR**L)/((DX+DBETA)*(DX+DBETA))
7      RETURN
8      END

```

```

C      MONTE CARLO METHOD X-RAY CAL.      NEAC 2200 500
C      MAIN PROGRAM
0001  DIMENSION XRAY(3,200),US(3),VKAI(5),FKAI(5),FKAIIN(5),
      IESTOP(100)
0002  COMMON /FORM/IR,IW,IUNIT,CHAR(2,2)
0003  COMMON /ENER/ENERGY,NNSTOP
0004  COMMON /DIVZ/ZDIV,EDIV
0005  COMMON /DIVS/XDIV,YDIV
0006  COMMON /COU2/RZ,Z,DELTAZ,DZ
0007  COMMON /COUR/RX,RY,X,Y,DELTA X,DELTA Y,DX,DY
0008  COMMON /ANGZ/COSINE
0009  COMMON /ANGL/UX,UY
0010  COMMON /PAI/SS
0011  COMMON /SCAT/UMCOS,OMSIN,CUSPHI,SINPHI
0012  COMMON /MAIR/NELEM,ROU
0013  COMMON /COMM/NASK,NMI
0014  COMMON /ICUN/THEIAO,ESTART,ESTOP
0015  COMMON /IRIP/NIRIP1
0016  COMMON /TIEL/ENERG,XQY(3)
0017  COMMON /BOUN/IBOUND
0018  IR=2
0019  IW=3
0020  IDIM1=100
0021  IDIM2=200
0022  IELEM=3
0023  RX=0.0
0024  RY=0.0
0025  UX=0.0
0026  UY=0.0
0027  PAI=3.141592
0028  SEL1=4HREAL
0029  SEL2=4HROUZ
0030  CHAR(1,1)=4H MI
0031  CHAR(1,2)=4HCRON
0032  CHAR(2,1)=4HGRAM
0033  CHAR(2,2)=4H/CM2
C      *****
0034  45 CONTINUE
0035  NELEM=1
0036  ROU=1.0
0037  CALL ADIST(1)
C      *****
0038  46 CONTINUE
C      COMPUTE MONTE CARLO METHOD
0039  READ(IR,1011) SEL,ZDIV, EDIV
0040  1011 FORMAT(A4, F16.0,4X, F16.0)
0041  IUNIT=1
0042  IF(SEL.EQ.SEL1) IUNIT=1
0043  IF(SEL.EQ.SEL2) IUNIT=2

```

```

0044      IF (IUNIT.EQ.2) KOU=1.0E+4
0045      READ(IR,1012) THETA0,ESTART,ESTOP,NTRIP1
0046 1012  FORMAT(3(4X,F16.0),4X,I16)
0047      J1T=1F1X(ESTART-ESTOP)/EDIV)+2
0048      EDS=ESTART-EDIV*FLOAT(IUIM1-1)
0049      IF (J1T.LE.IUIM1) GO TO 47
0050      WRITE(IW,1355)
0051 1355  FORMAT(1H1,5X,29HE DIV IS TOO SMALL STOP UP.)
0052      STOP
0053      47 CONTINUE
0054      READ(IR,1013) NASKR,NASKS
0055 1013  FORMAT(49X,F1,I10)
C
0056      WRITE(IW,1351) ZDIV, CHAR(IUNIT,1),CHAR(IUNIT,2),EDIV
0057 1351  FORMAT(1H1,12X,8HZ DIV = ,F16.10
0058      ,2A4/1H ,12X,8HE DIV = ,F16.10,5H(KEV))
0059      1 WRITE(IW,1352) THETA0,ESTART,ESTOP
0060 1352  FORMAT(1H ,8X,12HINC.ANGLE = ,F16.10,4H DEG/7X,14HINIT.ENERGY = ,F
      112.5,5H(KEV)/7X,14HSTOP ENERGY = ,F12.5,5H(KEV)/)
0061      WRITE(IW,1353) NTRIP1,NASKR,NASKS
0062 1353  FORMAT(1H ,4X,16HELECTRON TRIP = ,I20//1H ,20X,12HCOMMAND DATA/1H
      1,49X,I1,I10)
0063      IF (NELEM.GE.1ELEM) NELEM=1ELEM
C
      *****
0064      CALL ADIST(2)
0065      CALL HANDMZ(3,50,URN)
0066      WRITE(IW,1361)
0067 1361  FORMAT(1H1,10X,5H***** ,23HMONTE CARLO METHOD RUN,5H ****,/////)
0068      DO 8 NCR4=1,5
0069      VKA1(NCR4)=0.0
0070      FKA11(NCR4)=0.0
0071      FKA11N(NCR4)=0.0
0072      8 CONTINUE
0073      DO 50 NC1=1,IUIM2
0074      DO 51 NC2=1,1ELEM
0075      XKAY(NC2,NC1)=0.0
0076      51 CONTINUE
0077      50 CONTINUE
0078      DO 52 NC1=1,IUIM1
0079      ESTOU1(NC1)=0.0
0080      52 CONTINUE
0081      DO 53 NC1=1,1ELEM
0082      XUY(NC1)=0.0
0083      QS(NC1)=0.0
0084      53 CONTINUE
0085      THETA0=2.0*PA1*THETA0/360.0
0086      NUVER=0
0087      MAXZ=0
0088      MAXS=1
0089      NTRIP=0

```

```

0090      NSCAL=0
0091      IF (NASKS.EQ.0) NASKS=1
0092      NASKR1=1
0093      IF (NASKR.EQ.0) NASKR1=0
0094      FNORM=1.0/(FLOAT(NIRIP1)*ZDIV)
C      *****
0095      100 NIRIP=NIRIP+1
0096      MOD1=MOD(NTRIP,200)
0097      NNS1UP=0
0098      CALL      ADIST( 3)
0099      SINE=SIN(THETA0)
0100      COSINE=COS(THETA0)
0101      MAX=0
0102      Z=0.0
0103      NSTEQ=0
0104      RZ=0.0
0105      COSINU=COSINE
0106      SINU=SINE
0107      ENERGY=ESIAMI
C      *****
0108      110 CONTINUE
0109      NSTEQ=NSTEQ+1
0110      IF (NSTEQ.LT.100000) GO TO 305
0111      WRITE(10,1450)
0112      1450 FORMAT(1H1,5X,45HOVER 100000 STEPS IN ONE TRIP  STOP THIS OP.)
0113      STOP
0114      305 CONTINUE
0115      CALL      ADIST( 4)
0116      WS=SS
0117      WSS=WS
0118      IF (NASKR.NE.1) GO TO 805
0119      NASKR1=1
0120      IF (NSTEQ.GT.NASKS) NASKR1=0
0121      805 CONTINUE
0122      IF (NASKR1.EQ.0) GO TO 801
0123      CALL      RANDM2(2,2,URN)
0124      WS=WSS*URN
0125      WSA=WSS-WS
0126      NCN=0
0127      GO TO 802
0128      803 CONTINUE
0129      WS=WSA
0130      NCN=1
0131      801 CONTINUE
0132      COSINU=COSINE
0133      SINU=SINE
0134      COSINE=(COSINE*OMCOS)-(SINE*OMSIN*COSPHI)
0135      CC=1.0-(COSINE*COSINE)
0136      SINE=0.0
0137      IF (CC.GT.0.0) SINE=SQRT(CC)

```

```

0138      802 CONTINUE
0139      COWS=WS/WSS
0140      EU=ENERGY
0141      ENERGY=ENERGY-DENERG*COWS
0142      DZ=WS*COSINE
0143      DELTAZ=DZ/ZDIV
0144      KZ=KZ+DZ
0145      ZU=Z
0146      IZ0=IFIX(Z0)
0147      Z=Z+DELTAZ
0148      Z1=Z
0149      IZ1=IFIX(Z1)
0150      IDELIZ=IZ1-IZ0

C
0151      IBOUND=1
0152      IF(Z.GE.0.0) IBOUND=0

C
0153      IF(IBOUND.EU.0) GO TO 120
0154      IZ1=0
0155      Z1=0.0
0156      KZ=0.0
0157      120 CONTINUE
0158      IF(IBOUND.NE.0) GO TO 160
0159      IF(DELTAZ.LE.0.0) GO TO 140
0160      IF(MAX.LT.IZ1) MAX=IZ1
0161      140 CONTINUE
0162      IF(MAXZ.LI.MAX) MAXZ=MAX
0163      IF(MAX.LT.IDIMZ) GO TO 160
0164      NUVER=NUVER+1
0165      MAXS=IDIMZ
0166      GO TO 95

C      *****
0167      160 CONTINUE
0168      IF(IZ1.NE.IZ0) GO TO 150
0169      COBS=1.0
0170      IF(IBOUND.EU.0) GO TO 159
0171      IF(ABS(DELTAZ).GT.0.0001) COBS=ABS((Z1-ZU)/DELTAZ)
0172      159 CONTINUE
0173      DO 141 MXU=1,NELEM
0174      XKAY(MXU,IZU+1)=XKAY(MXU,IZU+1)+XUY(MXU)*COWS*COBS
0175      141 CONTINUE
0176      GO TO 200
0177      150 CONTINUE
0178      IF(ABS(DELTAZ).GT.0.0001) GO TO 180
0179      DO 143 MXU=1,NELEM
0180      HUSN=0.5*XUY(MXU)*COWS
0181      XKAY(MXU,IZU+1)=XKAY(MXU,IZU+1)+HUSN
0182      XKAY(MXU,IZ1+1)=XKAY(MXU,IZ1+1)+HUSN
0183      143 CONTINUE
0184      GO TO 200

```

```

0185      180 CONTINUE
0186          DO 145 MXQ=1,NELEM
0187              US(MXQ)=(CUMS*XY(MXQ)/ABS(DELTAZ)
0188      145 CONTINUE
0189          IZ=IZO
0190          IF (DELTAZ) 191,200,192
0191      192 CONTINUE
0192          DO 147 MXQ=1,NELEM
0193              XRAY(MXQ,IZ+1)=XRAY(MXQ,IZ+1)+(FLOAT(IZ+1)-ZO)*US(MXQ)
0194      147 CONTINUE
0195          IZ=IZ+1
0196          IF (IZ.GE.IZ1) GO TO 195
0197          DO 149 MXQ=1,NELEM
0198              XRAY(MXQ,IZ+1)=XRAY(MXQ,IZ+1)+US(MXQ)
0199      149 CONTINUE
0200          GO TO 196
0201      195 CONTINUE
0202          DO 151 MXQ=1,NELEM
0203              XRAY(MXQ,IZ+1)=XRAY(MXQ,IZ+1)+(Z1-FLOAT(IZ))*US(MXQ)
0204      151 CONTINUE
0205          GO TO 200
0206      191 CONTINUE
0207          DO 153 MXQ=1,NELEM
0208              XRAY(MXQ,IZ+1)=XRAY(MXQ,IZ+1)+(ZO-FLOAT(IZ))*US(MXQ)
0209      153 CONTINUE
0210      199 IZ=IZ-1
0211          IF (IZ.LE.IZ1) GO TO 198
0212          DO 155 MXQ=1,NELEM
0213              XRAY(MXQ,IZ+1)=XRAY(MXQ,IZ+1)+US(MXQ)
0214      155 CONTINUE
0215          GO TO 199
0216      198 CONTINUE
0217          DO 157 MXQ=1,NELEM
0218              XRAY(MXQ,IZ+1)=XRAY(MXQ,IZ+1)+(FLOAT(IZ+1)-Z1)*US(MXQ)
0219      157 CONTINUE
0220      200 CONTINUE
C      *****
0221          IF (IBOUND.NE.0) GO TO 210
0222          IF (NASKR1.EQ.0) GO TO 811
0223          IF (NLCN.EQ.0) GO TO 803
0224      811 CONTINUE
0225          IF (NNSTOP.GE.1) GO TO 204
0226          IF (ENERGY.LE.ESTOP) GO TO 204
0227          GO TO 110
0228      204 CONTINUE
0229          MAXS=MAX+1
0230          GO TO 220
0231      210 CONTINUE
0232          CALL ADIST( 5)
0233          ES=ENERGY

```

```

0234      IF (ES.LE.EDS) ES=EDS
0235      EADD=1.0
0236      EUD=(ESTART-E0)/EDIV
0237      EID=(ESTART-ES)/EDIV
0238      DEU=EID-EUD
0239      IFIXE0=FIX(EUD)+1
0240      IFIXE1=FIX(EID)+1
0241      IF (IFIXE1.EQ. IFIXE0) GO TO 401
0242      IF (DEU.LT.0.001) GO TO 401
0243      ESTOU1(IFIXE1)=ESTOUT(IFIXE1)+EADD*(EID-FLOAT(IFIXE1-1))/DEU
0244  406 IFIXE1=IFIXE1-1
0245      IF (IFIXE1.EQ. IFIXE0) GO TO 402
0246      ESTOU1(IFIXE1)=ESTOUT(IFIXE1)+EADD/DEU
0247      GO TO 406
0248  402 ESTOU1(IFIXE1)=ESTOUT(IFIXE1)+EADD*(FLOAT(IFIXE1)-EUD)/DEU
0249      GO TO 407
0250  401 ESTOU1(IFIXE0)=ESTOUT(IFIXE0)+EADD
0251  407 CONTINUE
0252      NSCATT=NSCATT+1

C
0253  220 CONTINUE
C      *****
0254      IF (MODT.NE.0) GO TO 95
0255      WRITE(IW,1131) NTRIP,NSCATT
0256  1131 FORMAT(1H,2X,5HTRIP=,16,3X,6HSCATT=,16)
0257  95 CONTINUE
0258      IF (NTRIP.LT.NTRIP1) GO TO 100
C      *****
0259      BSCATT=FLOAT(NSCATT)/FLOAT(NTRIP1)
0260      IF (NOVER.LE.0) GO TO 230
0261      WRITE(IW,1132) NOVER
0262  1132 FORMAT(1H1//5X,39HELECTRONS PENETRATE OVER LENGTH***NOVER=,16////)
0263  230 CONTINUE
0264      WRITE(IW,1133) NSCATT,NTRIP1,BSCATT
0265  1133 FORMAT(1H1,5X,10HBACK SCATT,5X,11HTRIP NUMBER,5X,16HBACK SCATT RAT
      IU/1H,9X,16,10X,16,11X,F10.7/)

C
0266      NM1=MAXZ+1
0267      IF (NM1.GE.IDIM2) NM1=IDIM2
C
0268      NM2=FIX((ESTART-ESTOP)/EDIV)+2
C
0269      WRITE(IW,1136)
0270  1136 FORMAT(1H1//1H,10X,12HENERGY (KEV),10X,15HSTEP OUT(1/KEV),6X,
      114H**NORMALIZED**)
0271      DO 260 IB=1,NM2
0272      EDISN=ESTOUT(IB)/(EDIV*FLOAT(NTRIP1))
0273      EEE=ESTART-FLOAT(IB-1)*EDIV
0274      WRITE(IW,1137) IB,EEE,ESTOUT(IB),EDISN
0275  1137 FORMAT(1H,2X,16,2X,F12.4/1H,32X,1PE15.7,5X,1PE15.7)

```

```

0276      260 CONTINUE
C
0277      DO 253 NC1=1,NELEM
C
0278          WRITE(IW,1145) NC1,CHAR(IUNIT,1),CHAR(IUNIT,2)
0279      1145 FORMAT(1H1//1H ,15X,9HPHASE **13//1H ,6X,4HDEEP,2X,2A4,12X,
114HX RAY (PHUION)/1H ,20X,10X,5HUTAL,3X,10HNORMALIZED//)
0280          SUMX=0.0
0281          DO 261 JA=1,NM1
0282              XRAYN=XRAY(NC1,JA)*FNORM
0283              SUMX=SUMX+XRAY(NC1,JA)
0284              DEEP=FLOAT(JA)*ZDIV
0285          WRITE(IW,1146) JA,DEEP,XRAY(NC1,JA),XRAYN
0286      1146 FORMAT(1H ,15,4X,1PE11.4,3X,1PE12.5,1X,1PE12.5)
0287      261 CONTINUE
0288          SUMXN=SUMX*FNORM
0289          SUMXNI=SUMX/FLOAT(NTRIP1)
0290          WRITE(IW,1147) SUMX,SUMXN,SUMXNI
0291      1147 FORMAT(1H /1H ,17X,3HSUM,3X,1PE12.5,1X,1PE12.5/1H ,9X,
111HQUANTIA/TRIP,16X,1PE12.5)
C
0292          WRITE(IW,1374) NC1
0293      1374 FORMAT(1H1//1H ,15X,9HPHASE **13//1H ,10X,5H*** 11HF-KAI CURVE
1,5H **//)
0294          CKAI=200.0
0295          DO 265 IK4=1,10
0296              DO 341 IK1=1,5
0297                  VKAI(IK1)=CKAI*(5.0*(FLOAT(1K4)-1.0)+FLOAT(1K1))
0298      341 CONTINUE
0299          WRITE(IW,1371) (VKAI(IK1),IK1=1,5)
0300      1371 FORMAT(1H //1H ,2X,5HKA1 =,5(1X,1PE11.4)/)
0301          DO 343 IK2=1,5
0302              FKAI(IK2)=0.0
0303              DO 342 IK3=1,NM1
0304                  FKAI(IK2)=FKAI(IK2)+XRAY(NC1,IK3)*EXP(-VKAI(IK2)*ROU*1.0E-4*
1(2DIV*(FLOAT(1K3)-0.5)))
0305      342 CONTINUE
0306          FKAIIN(IK2)=FKAI(IK2)/SUMX
0307      343 CONTINUE
0308          WRITE(IW,1375) (FKAIIN(IK2),IK2=1,5)
0309      1375 FORMAT(1H /1H ,2X,5HF-KAI,5(1X,1PE11.4))
0310      265 CONTINUE
C
0311      253 CONTINUE
C
C
0312          CONTINUE
0313          CALL ADIST(6)
0314          CALL RANDM2(4, 2,URN)
C          *****
C
0315          READ(1R,1021) ILOOP
0316      1021 FORMAT(11,79X)
0317          IF(ILOOP.EQ.1) GO TO 45
0318          IF(ILOOP.EQ.2) GO TO 46
0319          STOP
0320          END

```



```

0001      SUBROUTINE RANDMZ(IA,IB,X)
0002      C      TYPE OSAKA UNIV      FOR NEAC 2200      EL CODE
0003      COMMON /FORM/IR,IW,IUNIT,CHAR(2,2)
0004      Z=1.0E8+1.0
0005      GO TO (1,2,4,5),IA
0006      1 Y=4/123859.0
0007      GO TO 2
0008      5 CONTINUE
0009      WRITE(IW,602) Y
0010      602 FORMAT(1H1/1H ,10X,16HRANDOM NUMBER = ,F12.1)
0011      GO TO 6
0012      4 CONTINUE
0013      READ(IR,501) Y
0014      501 FORMAT(F20.0,60X)
0015      WRITE(IW,601) Y
0016      601 FORMAT(1H /1H ,10X,16HRANDOM NUMBER = ,F12.1)
0017      2 DO 3 I=1,IB
0018      Y=23.0*Y
0019      PRD=Y/Z
0020      NPR=PRD
0021      PRD=FLOAT(NPR)
0022      Y=Y-PRD*Z
0023      3 CONTINUE
0024      X=Y/1.0E8
0025      6 CONTINUE
0026      RETURN
      END

```

```

0001      SUBROUTINE ADIST(IA)
0002      DIMENSION UMGCUS(50,100),V(50),S(50),OK(50),USN(50),DELTAE(50),
      INSTOUT(50),OMEGA(100)
0003      COMMON /FORM/IR,IW,IUNIT,CHAR(2,2)
0004      COMMON /ICUN/IMEIAO,ESTART,ESTOP
0005      COMMON /MATK/NELEM,ROU
0006      COMMON /ENER/ENERGY,NNSTOP
0007      COMMON /ANGZ/COSINE
0008      COMMON /ANGL/UX,UY
0009      COMMON /TJEL/DENERG,XQY(3)
0010      COMMON /SCA1/UMCUS,OMSIN,CUSPHI,SINPHI
0011      COMMON /PATH/SS
0012      COMMON /LOUZ/RZ,Z,DELTAZ,DZ
0013      COMMON /LOUK/KX,KY,X,Y,DELTAX,DELTAY,DX,DY
0014      GO TO (1,2,3,4,5,6),IA

C
0015      1 CONTINUE
0016      NELEM=1
0017      PAI=3.141592
0018      CHARGE=4.80298E-10
0019      CLIGHT=2.997925E+10
0020      ABOGN=6.0225E+23
0021      DO 25 NCR1=1,50
0022      V(NCR1)=0.0
0023      S(NCR1)=0.0
0024      OK(NCR1)=0.0
0025      USN(NCR1)=0.0
0026      DELTAE(NCR1)=0.0
0027      DO 26 NCR2=1,100
0028      UMGCUS(NCR1,NCR2)=0.0
0029      26 CONTINUE
0030      25 CONTINUE
0031      DO 7 NCR3=1,100
0032      OMEGA(NCR3)=0.0
0033      7 CONTINUE

C
0034      READ(IR,1001) NATOM,A,ROU,VK
0035      READ(IR,1002) VO,SO,NDIV
0036      1001 FORMAT(6X,I4,3(3X,E17.0))
0037      1002 FORMAT(3X,E17.0,3X,E17.0,5X,I5)
0038      WRITE(IW,1005) NATOM,A,ROU,VK
0039      WRITE(IW,1006) VO,SO,NDIV
0040      1005 FORMAT(1H1,6X,I4,3(3X,E17.10))
0041      1006 FORMAT(1H ,3X,E17.10,3X,E17.10,5X,I5//)

C
0042      PARTN=ABOGN*ROU/A
0043      CONSTO=2.0*U.35*PAI*(CHARGE*CLIGHT)*(CHARGE*CLIGHT)
0044      NSTOP=1

```

```

0045      11 CONTINUE
0046      READ(1R,1008) ICC1,ICC2
0047      1008 FORMAT(11,4X,15)
0048      IF(ICC1.NE.0) GO TO 20
0049      CONTINUE
0050      READ(1R,1003) V1,S1,NSTEP
0051      1003 FORMAT(3X,E17.0,3X,E17.0,5X,15)
0052      IF(NSTOP.LE.NSTEP) NSTOP=NSTEP
C
0053      U=V1/VK
0054      FC1=1.65
0055      FC2=2.35
0056      FCN=(4.0*U/(FC1+FC2*EXP(1.0-U)))
0057      IF(FCN.GE.0.0) GO TO 15
0058      WRITE(1W,1300) FCN
0059      1300 FORMAT(1H1,22H*** ALOG OVER FLOW *** ,2X,4HFCN=,E17.10)
0060      STOP
0061      15 U=CONSTU*(1.0/U)*(1.0E-22/(VK*VK))*ALOG(FCN)
0062      IF(U.LE.0.0) U=0.0
0063      WRITE(1W,1301) NSTEP,V1,S1
0064      1301 FORMAT(1H ,5H*** ,5HSTEP=,15,5X,2HVS=,F12.6,2HVK,5X,2HS=,F12.6,6HM
11CRUN,5H *** )
0065      IF(NSTEP.LE.0) STOP
0066      IF(NSTEP.GT.50) STOP
0067      CONTINUE
C
0068      V(NSTEP)=V1
0069      S(NSTEP)=S1
0070      QK(NSTEP)=Q
0071      USN(NSTEP)=PAKIN*U*1.0E-4*S1
0072      DELTAE(NSTEP)=(12.0*PAI*(CHARGE*CHARGE)*(CLIGHT*CLIGHT)*PAKIN*
11FLOA1(NATUM))/(1.0E+22*V1))*ALOG((1.166E+3*V1)/(1.5*FLOA1(NATUM)
21))*(1.0E-4)*S1)
C
0073      READ(1R,1004) (OMEGA(NS2),NS2=1,NDIV)
0074      1004 FORMAT(5(5X,F9.0))
0075      DO 30 NS3=1,NDIV
0076      OMEGAS(NS2,NS3)=COS(OMEGA(NS2))
0077      30 CONTINUE
0078      GO TO 11
0079      20 CONTINUE
0080      WRITE(1W,1102) NATUM,A,KOU,VK,VU,S0,NDIV,NSTOP
0081      1102 FORMAT(1H1/3X,2HZ=,15,8X,2HA=,F9.4,3X,4HROU=,F9.4,3X,3HVK=,F10.3,2
11HKV/2X,3HYO=,F12.6,2HVK,3X,3HSO=,F12.6,6HM1CRUN,3X,5HNDIV=,15,3X,6
21HNSO=,15)
0082      WRITE(1W,1103)
0083      WRITE(1W,1104) (NS4,V(NS4),S(NS4),QK(NS4),USN(NS4),NS4=1,NSTOP)
0084      1103 FORMAT(1H ///1H ,4HSTEP,7X,9HV (KVOLT),6X,10HS (MICRON),5X,11HUK (
11PHOTON),2X,14HX RAY (PHOTON))
0085      1104 FORMAT(1H ,14,1X,1PE15.8,1X,1PE15.8,1X,1PE15.8,1X,1PE15.8)

```

```

0086      GO TO 10
0087      2 CONTINUE
0088      DO 55 NCR=1,50
0089      NSTOUT(NCR)=0.0
0090      55 CONTINUE
0091      FMIN=ABS(ESTAKI-V(1))
0092      NSTARI=1
0093      NST=NSTUP-1
0094      DO 451 IN=2,NST
0095      IF (ABS(ESTAKI-V(IN)).LT.FMIN) NSTAKI=IN
0096      451 CONTINUE
0097      ESTAKI=V(NSTAKI)
0098      GO TO 10
0099      3 CONTINUE
0100      NSTEP=NSTARI-1
0101      GO TO 10
0102      4 CONTINUE
0103      NSTEP=NSTEP+1
0104      SS=S(NSTEP)
0105      115 CONTINUE
0106      CALL          RANDMZ(2,2,URN)
0107      IDIV=FIX(FLOAT(NDIV)*URN)+1
0108      IF (IDIV.GT.NDIV) GO TO 115
0109      OMCOS=OMGCOS(NSTEP,IDIV)
0110      SUSIN=1.0-OMCOS*OMCOS
0111      IF (SUSIN.LE.0.0) SUSIN=0.0
0112      OMSIN=SQRT(SUSIN)
0113      CALL          RANDMZ(2,3,URN)
0114      PHI=2.0*PAI*URN
0115      COSPHI=COS(PHI)
0116      SINPHI=SIN(PHI)
0117      XUY(1)=USN(NSTEP)
0118      UENERG=DELTAE(NSTEP)
0119      NNSTUP=0
0120      IF (NSTEP.GE.NNSTUP) NNSTUP=1
0121      GO TO 10
0122      5 CONTINUE
0123      NSTOUT(NSTEP)=NSTOUT(NSTEP)+1
0124      GO TO 10
0125      6 CONTINUE
0126      NM2=NSTUP+1
0127      IF (NM2.GE.50) NM2=50
0128      WRITE(IW,1136)
0129      1136 FORMAT(1H,78X,4HSTEP,4X,15HDELTA S MICRON,5X,10HENERGY KV,3X,6H
1136      1*****3X,8HSTEP OUT)
0130      DO 260 IB=1,NM2
0131      WRITE(IW,1137) IB,S(IB),V(IB),NSTOUT(IB)
0132      1137 FORMAT(1H,5X,16,7X,F12.6,5X,F10.4,14X,16)
0133      260 CONTINUE
0134      GO TO 10

0135      10 CONTINUE
0136      RETURN
0137      END

```

Die Bestimmung von kleinen Schichtdicken im Monoschichtbereich mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde

R. Butz and H. Wagner

Institut für Technische Physik der Kernforschungsanlage
Jülich GmbH, 517 Jülich, Postfach 365

Abstract

Electron microprobe analysis has been performed on W, Nb, Mo and Al layers of 2 to 300 Å thickness deposited on refractory metals. For this thickness range a linear relation is found between layer thickness and characteristic X-ray intensity. The importance of a correct background measurement and its influence on the accuracy of the determination of the layer thickness is demonstrated. It is found that the highest sensitivity in the thickness measurement occurs at primary electron energies of 2.5 to 3 times the excitation energy of the used characteristic X-ray line of the layer material. This experimental finding is discussed in terms of the dependence of the X-ray background intensity and the ionization probability on the energy of the primary electrons.

I. Einleitung

Das Problem der Schichtdickenbestimmung trat bei uns im Zusammenhang mit der Messung der Oberflächendiffusion von refraktären Metallen auf W auf. Die dabei auftretenden Schichtdicken lassen sich im unteren Bereich bis ca. 1 - 2 Monoschichten durch Auger-Spektroskopie bestimmen. Der sich daran anschließende Bereich sollte sich mit der Mikrosonde untersuchen lassen, wenn man von einer Nachweisempfindlichkeit von 10^{-15} bis 10^{-16} gr ausgeht. Im Gespräch mit einigen Mikrosondenfachleuten stellte sich jedoch heraus, daß dies aus Gründen, die später noch erläutert werden, keineswegs sicher sei und daß Untersuchungen zur Schichtdickenmessung höchstens bis zu einigen hundert Angström herunter bekannt waren. Aus

diesem Grunde haben wir an einigen Schicht-Substrat-Kombinationen die Möglichkeiten der Mikrosonde zur Bestimmung der Schichtdicke untersucht und möchten hier insbesondere auf einige Schwierigkeiten hinweisen.

Übliche Verfahren zur Schichtdickenbestimmung mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikrosonde benutzen die Tatsache, daß Elektronen beim Durchtritt durch Materie kontinuierlich Energie verlieren. Der Energieverlust wird z.B. durch das Thomson-Whiddingtonsche Gesetz (1) oder durch eine ähnliche von Castaing (2) angegebene Gesetzmäßigkeit beschrieben. Die zu bestimmende Schichtdicke wird mit Hilfe dieser Gesetze aus dem Energieverlust berechnet, den die Elektronen beim Durchtritt durch die Schicht erleiden. Experimentell erhält man den Energieverlust aus der Abhängigkeit der charakteristischen Röntgenstrahlintensität entweder des Schicht- oder des Substratmaterials von der Primärenergie der Elektronen. Benutzt man die Röntgenstrahlung des Schichtmaterials, so wird mit steigender Primärenergie die Röntgenstrahlintensität so lange ansteigen, bis die Restenergie der Elektronen nach Durchtritt durch die gesamte Schicht gleich der Anregungsenergie der charakteristischen Strahlung wird. Verwendet man eine charakteristische Strahlung des Substratmaterials, so wird mit steigender Primärenergie erst dann dessen charakteristische Röntgenstrahlung nachweisbar sein, wenn die Restenergie der Elektronen nach Durchlaufen der Schichtdicke größer als die Anregungsenergie der charakteristischen Röntgenstrahlung wird. Diese beiden beschriebenen Verfahren werden bei Schichtdicken von 1000 Å und größer angewendet. Ihre Genauigkeit hängt maßgeblich von der Gültigkeit der oben angegebenen Gesetzmäßigkeiten ab.

Die Empfindlichkeit der Elektronenstrahl-Mikrosonde reicht jedoch aus, um noch wesentlich dünnere Schichten bis hin in den Bereich monoatomarer Bedeckungen nachzuweisen und sogar auszumessen. Dies geht dann, wenn mit einer möglichst niederenergetischen (langwelligen) charakteristischen Röntgenstrahlung des Schichtmaterials gearbeitet wird (3). Röntgenlinien

Kleiner Anregungsenergie erlauben die Verwendung niedriger Primärenergien und führen damit zu geringen Eindringtiefen der Elektronen. Dadurch wird das Signal-Untergrundverhältnis für den Nachweis oberflächennaher Schichten günstiger. Für den Schichtdickenbereich von monoatomarer Bedeckung bis zu einigen hundert Ångström ist die charakteristische Röntgenstrahlintensität der Schichtdicke proportional (3,4,5). Bei solch kleinen Schichtdicken tritt noch kein merklicher Energieverlust der Elektronen beim Durchtritt durch die Schicht auf. Gerade diese Tatsache bedingt die erwähnte meßtechnisch günstige Proportionalität. Es genügen deshalb wenige Eichmessungen zur Aufstellung einer Eichgeraden, mit deren Hilfe unbekannte Schichtdicken bestimmt werden können. Im Gegensatz zu den eingangs erwähnten Meßmethoden entfällt nunmehr die Notwendigkeit, Gesetzmäßigkeiten von so begrenzter Gültigkeit wie z.B. das Thomson-Whiddingtonsche Gesetz oder ähnliche Formeln zu benutzen.

II. Herstellung der Schichten und Mikrosondenmessungen

In der folgenden Tabelle sind die untersuchten Schicht-Substrat-Kombinationen zusammengestellt:

<u>Schicht</u>	<u>Substrat</u>
W	Mo
W	Ta
Nb	Ta
Nb	Mo
Nb	W
Al	W
Mo	W

Die Herstellung der Eichschichten erfolgte durch Aufdampfen der verschiedenen Materialien in einem Vakuum von ca. $5 \cdot 10^{-8}$ Torr. Die Substratoberflächen wurden zuvor nach üblichen metallographischen Verfahren geschliffen und poliert. Die

Schichtdicken wurden mit einer wassergekühlten und für UHV Verhältnisse umgebauten Quarzwaage (Balzers QSG 101) bestimmt. Die Frequenzänderung des Schwingquarzes Δf hängt linear von der aufgedampften Schichtdicke Δd ab:

$$f = k \cdot \rho \cdot \Delta d \quad (1)$$

Hierbei ist ρ die Dichte des aufgedampften Materials. Für diesen Wert wurde bei der Berechnung der Schichtdicken jeweils der Wert für kompaktes Material eingesetzt. Die Gerätekonstante k betrug $0,474 \cdot 10^8 \text{ (sec} \cdot \text{g)}^{-1} \text{ cm}^2$. Man erhält z.B. für eine 10 \AA dicke Wolframschicht eine Frequenzänderung $\Delta f = 91,5 \text{ Hz}$. Bei Aufdampfgeschwindigkeiten zwischen 50 und 100 \AA/h verursacht die Instabilität des Gerätes einen Fehler von 1-2 %.

Der Nachweis der Röntgenstrahlen mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde (ARL-SM) erfolgte unter einem Abgriffwinkel von $52,5^\circ$. Der Probenstrom betrug bei allen Untersuchungen 10 nA . Die Röntgenstrahlung wurde über 100 sec integriert. Hierbei wurde meist eine Fläche von ca. $50 \times 60 \mu^2$ abgerastert. Teilweise wurde bei kleinen Röntgenstrahlintensitäten die Zählrate der Röntgenquanten auch dadurch bestimmt, daß für eine vorgegebene Impulszahl die zugehörige Zeit gemessen wurde.

III. Ergebnisse

Fig. 1 zeigt die Mo-L_{α_1} Intensität einer auf W aufgedampften Mo-Schicht, wobei das aufgedampfte Stufenprofil deutlich sichtbar wird. In Fig. 2 und Fig. 3 ist die Zählrate des Schichtmaterials als Funktion der Schichtdicke für verschiedene Kombinationen von Schicht- und Substratmaterial aufgetragen. In allen Fällen ist die Steigung der Kurven in diesem doppelt logarithmischen Maßstab eins, d.h. es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Zählrate des Schichtmaterials und der Schichtdicke. Der Nachweis von monoatomaren Schichten ist möglich.

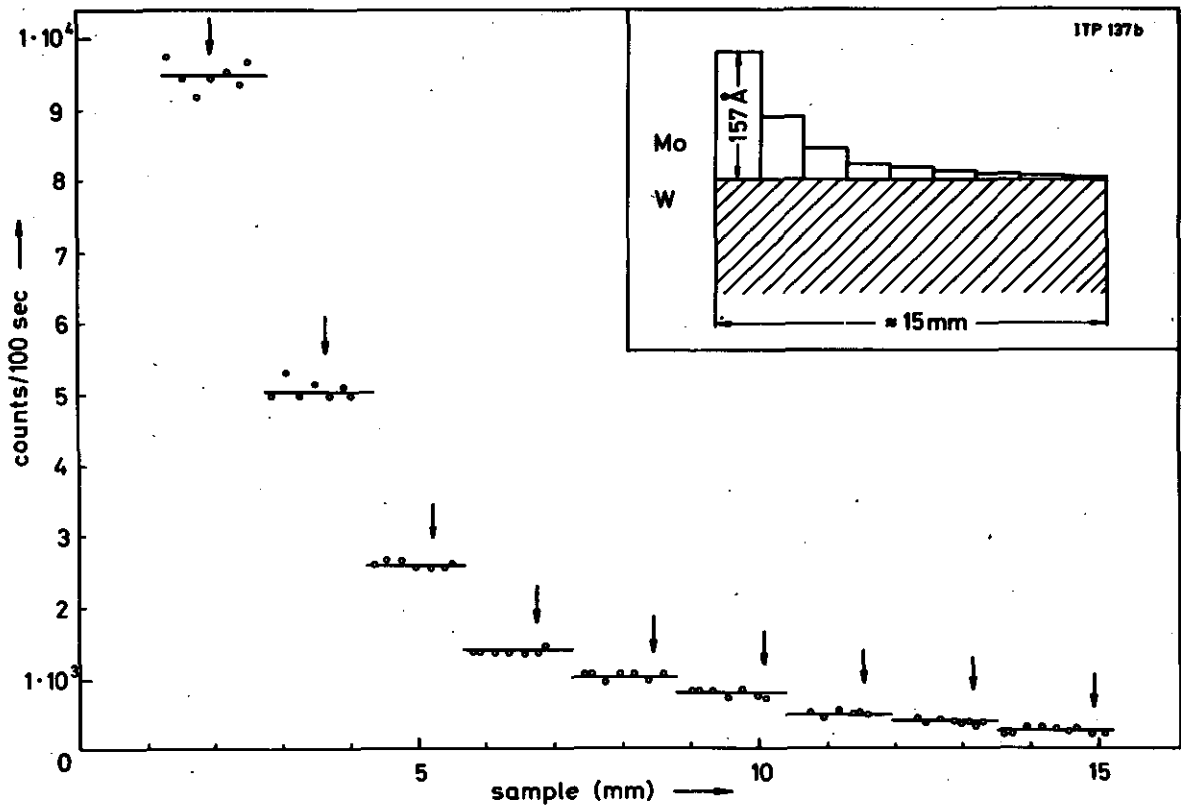


Fig. 1: Mo- $L_{\alpha 1}$ Intensität eines aufgedampften Stufenprofils

Im folgenden soll noch auf besondere Schwierigkeiten und auf den Fehler der Messung eingegangen werden.

Wegen der geringen Zählraten, die von dem Schichtmaterial erhalten werden, kommt der Untergrundmessung eine besondere Bedeutung zu. Übliche Verfahren zur Bestimmung des Untergrundes wie z.B. dadurch, daß die Messung bei einer der charakteristischen Linie benachbarten Wellenlänge durchgeführt wird, sind hier meist unzureichend, da die Wellenlängenabhängigkeit des Untergrundsignals im allgemeinen nicht vernachlässigt werden kann. In dem von uns untersuchten Schichtdickenbereich ist jedoch nur die Röntgenstrahlung des Substratmaterials bei der Wellenlänge der charakteristischen Strahlung des Schichtmaterials als Untergrund von wesentlicher Bedeutung. Daher bietet sich als Untergrundmessung die Bestimmung der Röntgenstrahlintensität einer unbedeckten Substratprobe an, gemessen bei der-

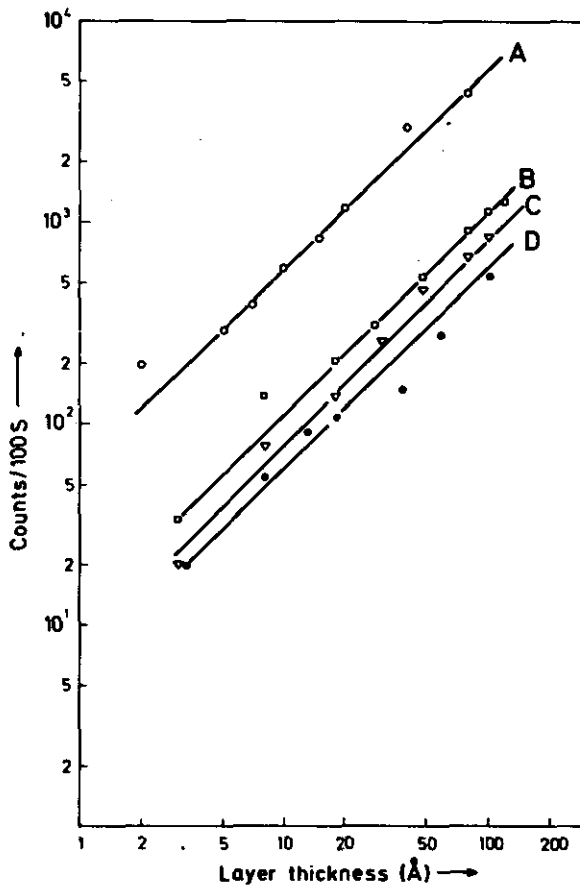


Fig. 2: Zählrate des Schichtmaterials als Funktion der Schichtdicke
 A: Mo auf W (10 kV)
 B: Nb auf Ta (10 kV)
 C: Nb auf Mo (10 kV)
 D: Nb auf W (5 kV)

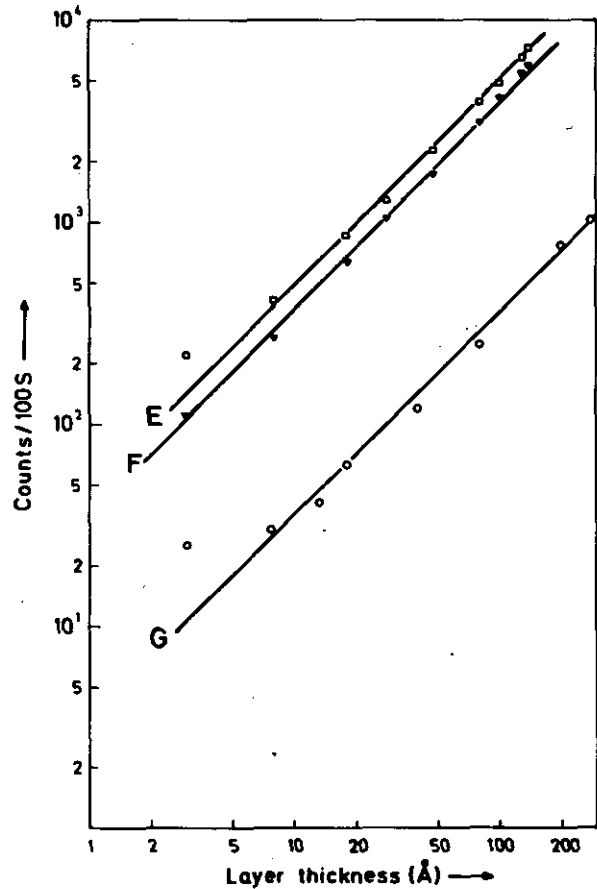


Fig. 3: Zählrate des Schichtmaterials als Funktion der Schichtdicke
 E: W auf Ta (7 kV)
 F: W auf Mo (7 kV)
 G: Al auf W (3 kV)

selben Spektrometereinstellung wie bei den Messungen mit aufgebrachtem Schichtmaterial. Dieses Signal hängt in zweierlei Weise von der Dicke der aufgetragenen Schicht ab:

1. Das Röntgenstrahl-Untergrundsignal wird in der Schicht ein wenig absorbiert.
2. Die Energie der Primärelektronen wird durch diese Schicht etwas vermindert.

Beide Effekte spielen jedoch bei den hier beschriebenen Versuchsbedingungen keine Rolle:

1. Die Absorption der Untergrund-Röntgenstrahlung beim Durchgang durch die Schicht ist bei allen infrage kommenden Schichtdicken immer zu vernachlässigen.
2. Der Energieverlust der Primärelektronen in der Schicht ist bei sehr dünnen Schichten ebenfalls vernachlässigbar. Bei dickeren Schichten, bei denen dies nicht mehr der Fall ist und die Intensität der Röntgenstrahlung des Substratmaterials dadurch vermindert wird, ist jedoch das Signal-Untergrundverhältnis wesentlich günstiger, so daß in diesem Fall dieser Effekt ebenfalls keine Rolle mehr spielt.

Selbst bei Anwesenheit einer nahegelegenen charakteristischen Strahlung des Substratmaterials zeigt sich kein merklicher Einfluß auf die Schichtdickenbestimmung. In Fig. 4 sind für das Beispiel W auf Ta die Zählraten für eine 50 Å dicke Schicht in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung der Elektronen dargestellt. Die strichpunktierte Kurve gibt die Zählrate ohne Untergrundkorrektur wieder. Die gestrichelte Kurve

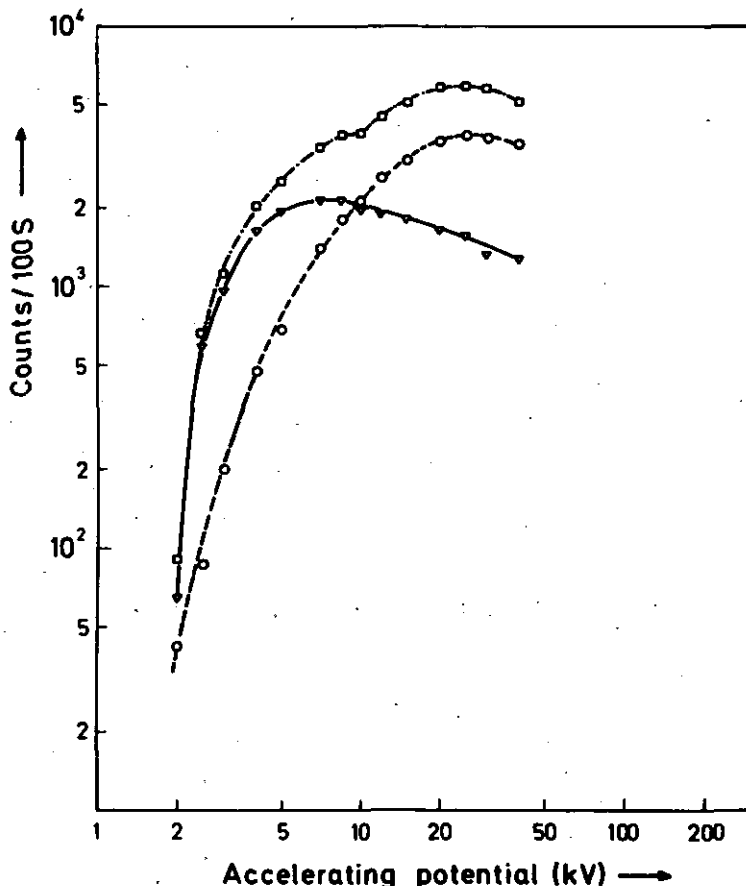


Fig. 4

Zählraten als Funktion der Beschleunigungsspannung

- : W-M α_1 Intensität einer 50 AE W Schicht auf Ta ohne Untergrundkorrektur
- : Intensität des Ta-Standards bei der Wellenlänge der W-M α_1
- ▽ : W-M α_1 Intensität für 48 AE W auf Ta

stellt das Signal einer unbedeckten Ta-Probe bei der Wellenlänge der $W-M_{\alpha_1}$ -Linie dar. Die ausgezogene Kurve resultiert aus der Differenz der jeweiligen Zählrate einer 50 Å dicken Schicht und der dünnsten Schicht von 2 Å. Addiert man die Werte der ausgezogenen zu denen der strichpunktierten Kurve, so erhält man genau den Kurvenverlauf der gestrichelten Kurve. Dieses Beispiel (W auf Ta) wurde ausgewählt, weil es einen für die Schichtdickenbestimmung relativ ungünstigen Fall einer Schicht-Substrat-Kombination darstellt, da das Untergrundsignal sogar teilweise erheblich über dem Schichtsignal liegt. Dies liegt daran, daß die $W-M_{\alpha_1}$ -Linie (1,775 kV) sehr nahe bei der $Ta-M_{\beta_1}$ -Linie (1,7655 kV) liegt und das Spektrometer diese beiden Linien nur unvollkommen trennt. Dieses Beispiel unterstreicht die Verwendbarkeit der oben beschriebenen Untergrundbestimmung. Andere übliche Verfahren würden hier zu falschen Ergebnissen führen.

Für die anderen untersuchten Schicht-Substrat-Kombinationen war das Signal-Untergrundverhältnis stets günstiger als im Fall W auf Ta.

Das Substratmaterial ist nicht nur für die Untergrundstrahlung verantwortlich; es übt auch aufgrund des Ordnungszahleneffekts einen Einfluß auf die Elektronenrückstreuung aus. Wie aus den Figuren 2 und 3 ersichtlich sind die Zählraten für ein spezielles Schichtmaterial auf verschiedenen Unterlagen bei gleicher Elektronenstrahlspannung und gleichem Probenstrom verschieden, und zwar bewirkt das Substratmaterial höherer Ordnungszahl eine größere Zählrate. Abschätzungen bezüglich des Einflusses der Rückstreckoeffizienten in den beiden Fällen nach Archard (6) stimmen mit den gemessenen Unterschieden in den Zählraten ungefähr überein.

IV. Genauigkeit der Schichtdickenmessung

Das Beispiel W auf Ta sowie die Beispiele der übrigen untersuchten Materialkombinationen zeigen weiter, daß es bezüglich des Signal- zu Untergrundverhältnisses einen optimalen Beschleunigungsspannungswert gibt. Die ausgezogene Kurve in Fig. 4 spiegelt den Verlauf der Ionisationswahrscheinlichkeit des entsprechenden Energieniveaus und damit der emittierten charakteristischen Röntgenstrahlintensität in Abhängigkeit von der Elektronenenergie wieder. Diese Kurve durchläuft bei der etwa vierfachen Ionisationsenergie ein Maximum. Andererseits steigt das Untergrundsignal (strichpunktierte Kurve) monoton mit der Elektronenenergie an. Bezeichnet man mit T die Zählrate mit Schicht und mit B die des Untergrunds, so ergibt sich das Signal für die Schichtdicke d zu $S = T - B$. Berücksichtigt man nur die statistischen Schwankungen der Zählraten als Fehlerquelle für die Schichtdickenbestimmung, so erhält man für die relative Genauigkeit der Schichtdickenmessung

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\sqrt{T+B}}{T-B} = \frac{\sqrt{1 + 2B/S}}{\sqrt{S}} \quad (2)$$

In Fig. 5 sind für das Beispiel Nb auf Ta die gemessenen Zählraten T und B als Funktion der Elektronenstrahlspannung aufgetragen. Im gleichen Bild ist weiterhin das nach Gl. 2 berechnete Verhältnis $\Delta d/d$ eingetragen. Man erhält ein Minimum bei dem etwa dreifachen Wert der Ionisationsspannung, während das Maximum von S bei dem etwa fünffachen Wert der Ionisationsspannung liegt. Für die Genauigkeit der Schichtdickenbestimmung ist es deshalb zweckmäßig, nicht bei der Spannung, die dem Maximum der Anregungswahrscheinlichkeit entspricht, zu messen, sondern wegen des Einflusses der Untergrundstrahlung bei etwas niedrigeren Spannungswerten. Da das Schichtsignal S proportional der Schichtdicke ist, wird gemäß Gleichung 2 der relative Fehler mit abnehmender Dicke bei gleichbleibender Untergrundintensität größer. Für das angegebene Beispiel einer 113 Å dicken Nb-Schicht auf Ta und einer Integrationszeit von 100 sec ergab sich ein mini-

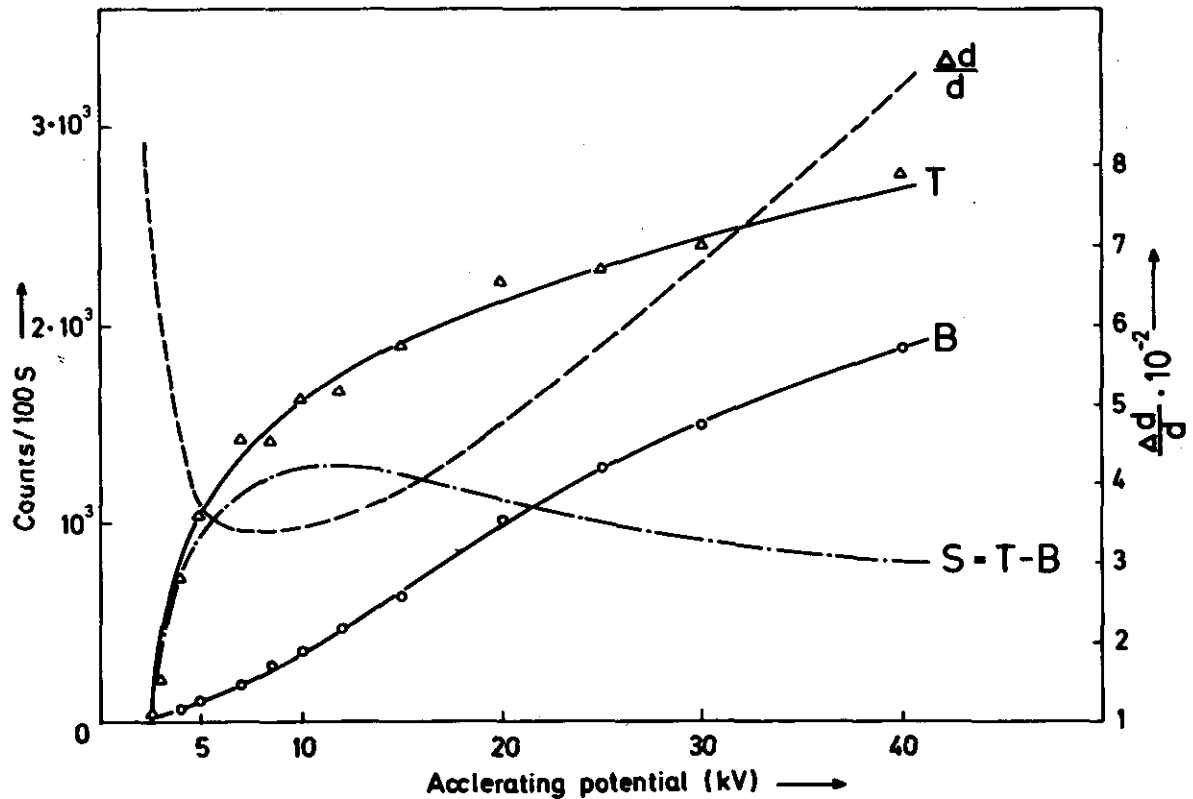


Fig. 5: Zählraten einer 113 AE Nb-Schicht auf Ta als Funktion der Beschleunigungsspannung
 T: Nb- L_{α_1} Intensität S: Schichtsignal
 B: Untergrundsignal $\frac{\Delta d}{d}$: relative Genauigkeit

maler relativer Fehler von 3,5 %. Für eine 10mal dünnere Schicht errechnet sich nach Gl. 2 dann ein entsprechender Fehler von 22 %. Eine größere Genauigkeit für dünnere Schichten läßt sich natürlich durch längere Zählzeiten und größere Probenströme erreichen.

An dieser Stelle sei auf den Unterschied der Genauigkeit zwischen der Methode von Bishop (7) und dieser Methode hingewiesen: wertet man einige Ergebnisse unserer Messung nach der Bishop'schen Methode aus, so erhält man folgende Werte:

	Nb auf Mo		W auf Ta	
Bishop	85 Å	45 Å	83 Å	32 Å
Eigene Messungen	100 Å	50 Å	128 Å	48 Å

Die Abweichungen liegen auch hier, wie von Bishop erwähnt, bei ca. 20 %. Neben einem Fehler von 1-2 % in der Eichung der Schicht läßt sich der gesamte Fehler der Schichtdickenmessung bei der hier beschriebenen Methode selbst bei sehr dünnen Schichten und vertretbaren Zählzeiten auf ca. 7 % reduzieren.

V. Einfluß der Verteilung des Schichtmaterials im Substrat

Die Eindringtiefe der Elektronen ist bei den hier beschriebenen Beispielen groß gegenüber der Dicke des Schichtmaterials. Es erhebt sich daher die Frage, inwieweit man unterscheiden kann, ob das Schichtmaterial als Film die Substratoberfläche bedeckt oder ob eine Verteilung des Schichtmaterials in das Substrat hinein vorliegt. Zur Beantwortung dieser Frage kann man die bereits erwähnte Tatsache heranziehen, daß bei sehr kleinen Schichtdicken die Elektronen die Schicht mit nahezu konstanter Geschwindigkeit durchlaufen bzw. keinen merklichen Energieverlust erleiden. Hieraus resultiert für den Zusammenhang zwischen Schichtsignal und Elektronenenergie ein Verlauf, der dem der Ionisationswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Primärelektronenenergie entspricht. Für den Fall einer Verteilung des Schichtmaterials in das Substrat hinein wird man einen wesentlich anderen Verlauf des Signals erwarten, da zu höheren Elektronenenergien hin und damit für größere Eindringtiefen immer mehr Atome der Verteilung zum Signal beitragen. Weiterhin wird die Absorption der charakteristischen Röntgenstrahlung zu berücksichtigen sein sowie die Tatsache, daß die Ionisationswahrscheinlichkeit als Funktion der Elektronenenergie nun auch von der Eindringtiefe abhängt. Abb. 6 zeigt in Abhängigkeit der Elektronenenergie die Intensität der $W-M_{\alpha 1}$ -Strahlung von einer 36 Å dicken W-Schicht, die als Film ein Mo-Substrat bedeckt. Als Vergleich hierzu ist der Verlauf der Röntgenintensität aufgetragen, den man für eine W-Konzen-

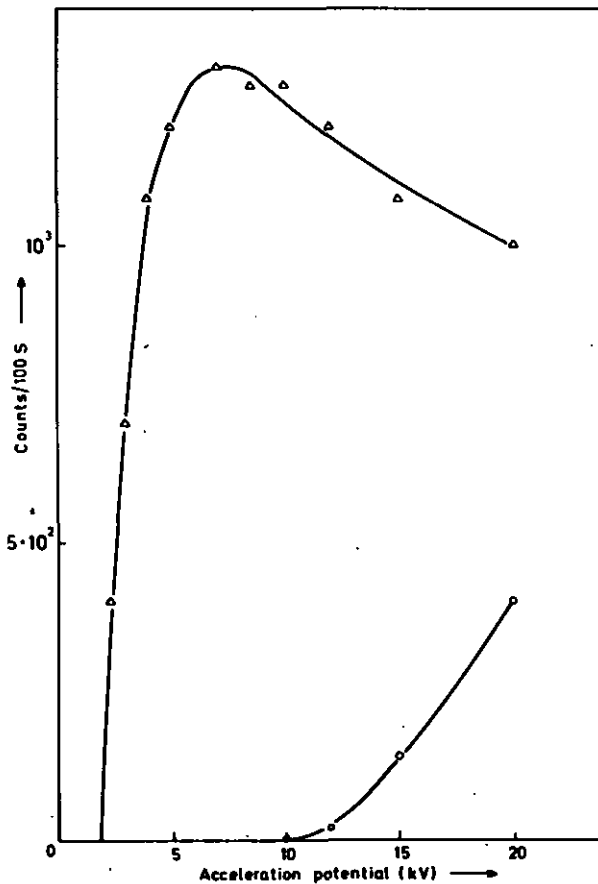


Fig. 6

Zählrate als Funktion der Beschleunigungsspannung

Δ: W-Mo Signal (36 AE auf Mo)

O: W-Mo Signal (0,24 % W in Mo)

tration von 0,24 % in Mo erhält. Diese Konzentration entspricht der W-Menge einer 36 Å dicken kompakten Schicht, die homogen über eine Tiefe von 1,5 μ in das Mo-Substrat hinein verteilt ist. Die Entscheidung darüber, ob eine Verteilung in das Substrat hinein vorliegt oder ob ein Film das Substrat bedeckt, wird somit dadurch möglich sein, daß man einen etwaigen qualitativen Unterschied zwischen dem Verlauf des gemessenen Röntgensignals mit dem der Ionisationswahrscheinlichkeit beobachtet.

Literatur

1. C.J. Calbick, Interaction of Electron Beams with Thin Films;
in: Physics of Thin Films, Academic Press, New York 1964,
p. 64
2. R. Castaing, Advan. Electron. Electron Phys. 13, 317 (1960)
3. R. Butz und H. Wagner, Phys. Stat. Sol. (a) 3, 325 (1970)
4. K.L. Chopra, M.R. Randlett und S.L. Bender, Rev. Sci. Instr.
39, 1755 (1968)
5. J. Herberger, W. Gloede, W. Krämer, H. Leistner und E. Roll,
Exp. Techn. Phys. 20, 3 (1972)
6. G.D. Archard, J. Appl. Phys. 32, 1505 (1961)
7. H.E. Bishop (veröffentlicht in diesem Konferenzbericht)

A simple method for estimating the thickness and composition of
surface films in the electron probe X-ray microanalyser

By

H.E. Bishop

United Kingdom Atomic Energy Authority, Harwell, Didcot,
Berks.

A simple method for calculating by hand the thickness of surface films using data obtained from the microprobe analyser is described. It is shown that if one exploits the scaling properties of electron scattering distributions a set of curves may be obtained representing the fraction of characteristic ionization produced within surface layers, where the thickness is expressed as a fraction of the Bethe range. Using these curves the thickness of surface layers ranging from less than $1 \mu\text{gm}/\text{cm}^2$ up to several mg/cm^2 may be rapidly estimated from microprobe measurements even when high absorption corrections are necessary. The precision of this approach is limited by errors in the electron scattering model used to produce the curves which lead to a systematic underestimate of the film thickness in the region of 15 %. With improved scattering data this method should be capable of a precision of $\pm 10\%$ in most practical cases.

(This paper has been submitted for publication in J. Phys. D. The method is also described in two reports, AERE R-7158 and R-7159 which may be obtained from the author.)

Quantitative Analyse dünner Schichten mit
der Mikrosonde

von C. Kalus

Forschungslaboratorien der Siemens AG
jetzt: Institut für Kristallographie und
Mineralogie der Universität München

This paper describes some methods for the analysis of thin films with the electron microprobe. Whereas bulk samples are meanwhile routinely analysed with an error of a few percent, there is no such accuracy when treating thin films. The problem is that, we have not only the mass concentrations as unknowns but also the mass thickness.

There appear to be three methods of interest for the analyser:

- The first one is almost a classical one: calibration of intensities with films of known mass thickness. The accuracy of this method is high and is only limited by the error of mass thickness determination. The striking advantage of method two - calibration with the continuous spectrum - is that, we do not need any standard. Method three needs bulk standards of pure elements but is much more accurate than method two. From the point of practical use it seems to be the most usefull one, since it deliveres reliable results at a minimum rate of effort.

1. Einleitung

Seit der Einführung der Elektronenstrahlmikrosonde vor gut einem Jahrzehnt verfügt der Analytiker über ein Gerät zur zerstörungsfreien, chemischen Analyse mikroskopischer Bereiche. Auch die quantitative Bestimmung von Gewichtskonzentrationen massiver Proben - nicht jedoch dünner Schichten - wird mittlerweile routinemäßig durchgeführt. Neuere Übersichtsartikel stammen von Reuter [1] und Beaman et al. [2]. Letztere vergleichen 40 verschiedene Auswerteprogramme.

Dünne Schichten konnten im wesentlichen - wenn wir von Lösungen für Spezialfälle, z. B. Reinelementschichten usw. absehen - nur empirisch, das heißt durch Vergleich mit Dünnschichten bekannter Massenbelegung bestimmt werden. Das Ziel dieses Artikels ist es, quantitative Analysenmethoden für dünne Schichten vorzustellen, die im praktischen Laborbetrieb mit Erfolg durchzuführen sind. Eine vollständige Übersicht über alle Verfahren liegt jenseits dieser Zielsetzung. Nicht betrachtet werden auch Routineverfahren zur großflächigen Analyse, die beispielsweise von der Röntgenfluoreszenzanalyse [3] gemeistert werden.

Zunächst wollen wir abgrenzen, was der Begriff "dünne Schicht" hier bedeutet. Elektronen können Röntgenquanten auslösen, solange ihre Energie über der kritischen Anregungsenergie für die betrachtete Röntgenlinie (z.B. $\text{Cu}_{K\alpha}$: 8,98 keV) liegt. Die Zahl der Quanten ist in einer massiven Probe leicht berechenbar, da alle Elektronen abgebremst werden und versickern. Wird die Schichtdicke klein, so tritt einmal der Fall auf, daß eine, von der Massenbelegung abhängige Zahl von ionisationsfähigen Elektronen durch die Schicht hindurchtritt. Ihre Zahl wird immer größer, je mehr die Dicke gegen Null geht. Dies ist der Fall der dünnen Schichten. Die maximale Reichweite der Elektronen bei den für Mikrosonden üblichen

Beschleunigungsspannungen (maximal 40 keV) beträgt etwa $5\mu\text{m}$. Dickere Proben sind als massiv zu bezeichnen und für sie gibt es eine ganze Reihe von Routineprogrammen [2] zur Berechnung von Konzentrationen aus Röntgenintensitäten. Die Auswertung dünner Schichten bereitet zusätzliche Schwierigkeiten, da nun die Massenbelegung als neue Unbekannte auftritt.

Wir beschreiben im folgenden drei Methoden, die dem Analytiker derzeit zur Verfügung stehen.

1. Eichung mit Schichten bekannter Dicke.
2. Vergleich der Intensitäten einer charakteristischen Linie mit der Intensität des kontinuierlichen Spektrums innerhalb derselben Schicht.
3. Vergleich der Intensität der Dünnschicht mit der Intensität von massiven Reinelementstandards.

Methode 1 war bislang die einzig praktikable. Sie liefert immer noch die besten Resultate (siehe den Artikel von Butz und Wagner in diesem Band), ist aber umständlich, da für jedes Element Eichschichten hergestellt werden müssen. Ihre Anwendung empfiehlt sich vor allem zur Serienkontrolle. Der Vorzug von Methode 2 besteht darin, daß kein Standard benötigt wird. Die Probe selbst dient als "innerer Standard". Von Nachteil sind die vorläufig nur halbquantitativen Ergebnisse. Methode 3 ist prinzipiell wie Methode 2 auf Schichten beliebiger Zusammensetzung anwendbar, ermittelt jedoch neben besseren Analysenwerten auch Anhaltswerte für die Massenbelegung. Wir beschreiben die drei Methoden nun im Detail.

2. Eichung an Dünnschichten

Die Intensität ist in weitem Bereich - bis zu einigen tausend Ångström - eine lineare Funktion der Dicke, wie experimentell immer wieder bestätigt wurde (siehe z.B. [4]). Will man also den Zusammenhang von Röntgenintensität und Massenbelegung graphisch darstellen, so genügt eine einzige Messung an einer dünnen Reinelementschicht. Man bekommt eine Eichgerade. Sofern für jedes Element der untersuchten Probe eine Messung und eine Eichgerade vorliegt, lassen sich die einzelnen Massenbelegungen aufaddieren und daraus Konzentrationen bestimmen.

Ebenso dient die Methode der Dickenbestimmung von Reinelementschichten.

Die besten Ergebnisse erhält man von dünnen Schichten mit kleinen Ordnungszahlunterschieden. Zur Begründung reicht folgender Hinweis: Die Eichgerade biegt nach einigen tausend Ångstrom ab und erreicht nach wenigen μm ihren asymptotischen Endwert. Dies ist die eine Beschränkung, die andere besteht in der Annahme, daß die Intensität jedes Elements von allen anderen, in der Probe befindlichen, nicht gestört wird. Dies trifft zu, solange die Absorption vernachlässigbar ist, wenn außerdem die Ordnungszahlen ähnlich sind, oder keine wesentlichen Energieverluste in der Schicht aufgetreten sind. All diese Forderungen werden umso besser erfüllt, je mehr die Massenbelegung gegen Null strebt.

Selbstverständlich kann man sich in jedem Fall helfen, wenn man nur die Eichschichten von vornherein bezüglich Zusammensetzung und Massenbelegung an die Probe anpaßt. Wo Serienmessungen anfallen, wird man den, unter Umständen erheblichen präparativen Aufwand im Interesse hoher Analysengenauigkeit in Kauf nehmen. Die Genauigkeit der Methode ist nur begrenzt durch die Qualität der Probenherstellung, sowie durch die Präzision, mit der die Massenbelegung der Dünnschichten gemessen wurde. Demgegenüber sind die Meßfehler in der Sonde meist vernachlässigbar. Dies heißt, daß man bis in den Bereich von etwa 2000 Å Analysenwerte mit wenigen Prozent Fehler erwarten kann.

3. Eichung am internen Standard

Dieses Verfahren ist im Gegensatz zur weitverbreiteten Methode, die wir eben beschrieben haben, kaum bekannt. Es wurde im Jahre 1967 von Marshall et al. [5] veröffentlicht, fand seither, trotz einiger Vorteile, nur einmal [6] Anwendung in der Literatur.

Die Grundidee ist, die kontinuierliche Strahlung der Probe als Standard zu betrachten. Zur Berechnung nehmen wir an, die Schicht bestehe aus den Elementen A_i ($i=1, n$) und sei so dünn, daß durch Wechselwirkung der Elektronen mit den Atomen

men A_i diese im Mittel die differentielle Energie ΔE_i verlieren. Der Beitrag ΔI_i^u des i -ten Elements zum Untergrund im Energieintervall ε_0 und $\varepsilon_0 + \Delta\varepsilon$ beträgt [7,8,9,10]

$$\Delta I_i^u = k \cdot Z_i \cdot \log\left(\frac{\varepsilon_0 + \Delta\varepsilon}{\varepsilon_0}\right) \Delta E_i \quad (1)$$

k : Konstante

Z_i : Ordnungszahl des i -ten Elements

Für den mittleren Energieverlust ΔE_i entlang der Schichtdicke Δx nehmen wir eine kontinuierliche Funktion an. Nach Bethe [11] ist

$$\Delta E_i = k' \cdot N_i \cdot Z_i \cdot \frac{1}{E} \cdot \log\left(\frac{2E}{J_i}\right) \cdot \Delta x \quad (2)$$

Hierin bezeichnet k' wieder eine Konstante, N_i die Zahl der Atome A_i in der Volumeneinheit, E die Elektronenenergie und J_i das Ionisierungspotential. Einsetzen von (2) in (1) gibt

$$\Delta I_i^u = k \cdot k' \cdot \log\left(\frac{\varepsilon_0 + \Delta\varepsilon}{\varepsilon_0}\right) \cdot \frac{1}{E} \cdot N_i \cdot Z_i^2 \cdot \log\left(\frac{2E}{J_i}\right) \cdot \Delta x \quad (3)$$

Der Beitrag aller n Elemente gibt die Gesamtintensität ΔI^u des Kontinuums. Da sich die Elektronenenergien bei den hier betrachteten, sehr dünnen Schichten im Mittel nur um differentielle Beträge ändert, setzen wir für die Energie E den Wert der Primärenergie E_0 ein. Die Summation über die n Elemente lautet

$$\Delta I^u = k \cdot k' \cdot \log\left(\frac{\varepsilon_0 + \Delta\varepsilon}{\varepsilon_0}\right) \cdot \frac{1}{E_0} \sum_{i=1}^n N_i \cdot Z_i^2 \cdot \log\left(\frac{2E_0}{J_i}\right) \Delta x \quad (4)$$

Als nächstes berechnen wir die Intensität einer charakteristischen Linie der j -ten Atomart. Der übliche Ansatz ist

$$\Delta I_j \sim N_j \cdot Q_j(E) \cdot \Delta x \quad (5)$$

Der Ionisationswirkungsquerschnitt Q_j ist nach Bethe [11]

$$Q_j \sim \frac{1}{E \cdot E_{cj}} \cdot \log\left(\frac{E}{E_{cj}}\right) \quad (6)$$

E_{cj} ist die kritische Anregungsenergie der charakteristischen Linie des Elements j .

Da wir uns für das Verhältnis der Intensitäten interessieren, bilden wir den Quotienten aus Gl.(5) und (4)

$$\frac{\Delta I_j}{\Delta I^u} = k^n \cdot \frac{N_j \cdot \log\left(\frac{E_0}{E_{c,j}}\right)}{E_{c,j} \cdot \log\left(\frac{E_0 + \Delta E}{E_0}\right) \sum_i^n N_i \cdot Z_i^2 \cdot \log\left(\frac{2E_0}{J_i}\right)} \quad (7)$$

Die neue Konstante k^n resultiert aus den Gleichungen (4), (5) und (6). Betrachten wir Gleichung (7): Sie ist nur von den Gewichtskonzentrationen

$$c_i = \frac{N_i \cdot A_i}{L \cdot \rho_i} \quad (L: \text{Loschmidt Zahl; } \rho_i: \text{Dichte})$$

abhängig, da alle anderen Größen beim Experiment konstant sind. Haben wir alle n Elemente gemessen, so erhalten wir n Meßgleichungen der Form (7). Die Auflösung nach den c_i geschieht iterativ wie bei der Analyse massiver Proben. Die Genauigkeit einer Analyse läßt sich prüfen, da $\sum c_i = 1$ gelten muß. Gegenüber der gleich zu besprechenden Eichung an Massivstandards erscheint dies als ein wesentlicher Vorteil, denn dort muß die Nebenbedingung von vornherein in die Rechnung gesteckt werden.

Nach eigener Aussage der Autoren sind die Ergebnisse vorläufig nur halbquantitativ. Der Grund liegt in der Vernachlässigung von Absorption und Fluoreszenzanregung, sowie an der Voraussetzung sehr dünner Schichten, zum wesentlichen Teil aber an meßtechnischen Schwierigkeiten. Die Breite des Energieintervalls, in dem man die Untergrundstrahlung mißt, muß genau bekannt sein, weiterhin muß man Sorge tragen, daß keine charakteristische Linie in das gewählte Intervall fällt.

Für die Messung verwendeten die Autoren zwei Proportionalzähler, einer versehen mit einem Kristallspektrometer, der zweite mit einem Energiediskriminator. ΔI_j und ΔI^u lassen sich so gleichzeitig messen. Dies ist für die Analyse von großem Vorteil, weil man dann Gewißheit hat, genau am selben Ort zu messen.

4. Eichung an Massivstandards

Es liegt nahe, die Analyse dünner Schichten auf ähnlichem Weg zu versuchen, wie die von massiven Proben. Man bezieht die Röntgenintensität der Probe auf die eines massiven Reinelementstandards. Das Verhältnis der beiden ist annähernd gleich der Gewichtskonzentration des Elements in der Probe. Um dies zu zeigen, geht man beispielsweise so vor:

Im Abstand z unter der Oberfläche erzeugt eine Schicht der Dicke $d(z)$ die Intensität einer Linie des j -ten Elements

$$dI_j \sim c_j \cdot \phi_j(z) \cdot d(z)$$

ϕ ist die Ionisierungsfunktion. Sie beschreibt die Anregung von Röntgenquanten in Abhängigkeit von der Tiefe. Auf ihrem Weg durch die Schicht mit dem Massenabsorptionskoeffizienten μ/ρ zur Oberfläche wird die Strahlung teilweise absorbiert. Der Winkel zwischen Strahl und Oberfläche sei θ , dann ist die tatsächlich registrierbare Intensität

$$dI_j \sim c_j \cdot \phi_j(z) \cdot \exp(-\chi_j z) \cdot d(z)$$

Zur Abkürzung haben wir

$$\chi = \frac{\mu}{\rho \cdot \sin \theta}$$

geschrieben. Integration dieser Gleichung von 0 bis ∞ gibt die gesamte Intensität. Für das Verhältnis k_j von Intensität der Probe I_j^p zur Intensität des Standards I_j^s erhalten wir

$$k_j = c_j \cdot \frac{\int \phi_j^p(z) \cdot \exp(-\chi_j^p z) \cdot d(z) \cdot dz}{\int \phi_j^s(z) \cdot \exp(-\chi_j^s z) \cdot d(z) \cdot dz}$$

An dieser Gleichung sieht man: wenn die Ionisierungsfunktionen und die Absorption in Probe und Standard gleich sind, dann ist das Verhältnis der Intensitäten gleich der Massenkonzentration. Nicht so bei dünnen Schichten. Für die obere Integrationsgrenze im Zähler hat man statt des Werts ∞ die Massenbe-

legung $(\vartheta x)_0$ der Dünnschicht einzusetzen. Dieser Weg besteht durch klare, einfache physikalische Modellvorstellungen, wird aber nur selten benutzt [12], da die Ionisierungsfunktionen \emptyset nur von Fall zu Fall bekannt sind, hingegen sind die Wirkungsquerschnitte für Ionisation durch Elektronen relativ einfache analytische Ausdrücke mit großem Gültigkeitsbereich über das Periodensystem.

Daher verwendeten Tixier et al. [13] anstelle des Ansatzes mit Ionsierungsfunktionen (Gleichung (8)) den Ansatz über Wirkungsquerschnitte (Gleichung (5)). Obwohl die Auswertung erheblichen Einschränkungen unterworfen war - zweikomponentige, freitragende Schichten geringer Dicke - haben ihn mehrere Autoren [14,15] zuletzt beispielsweise [16] aufgegriffen. Die Arbeiten des Verfassers [17,18] zeigen, daß die Methode allgemeiner anwendbar ist. Wir können nun Schichten mit mehreren Elementen auf einem Substrat und einer Dicke bis ca. $0,5 \mu\text{m}$ analysieren.

Wir beschreiben die Intensität als Funktion des Wirkungsquerschnitts Q

$$dI_j \sim N_j \cdot Q_j(e) \cdot d(\vartheta x)$$

Anstelle der Massenbelegung integrieren wir über die Elektronenenergie von E_0 bis E_d - der mittleren Energie beim Verlassen der Dünnschicht. Die Rückstreuung ionisationsfähiger Elektronen berücksichtigt der sogenannte Rückstreuverlustfaktor R

$$I_j^p \sim c_j \cdot R_j^p \int_{E_d}^{E_0} \frac{Q_j(E)}{S_j^p(E)} dE \quad (8)$$

Die Elektronenabbremmung $S = -\frac{1}{\vartheta} \frac{dE}{dx}$ werde durch Bethe's kontinuierliche Funktion - Gleichung (2) - beschrieben. Der Wirkungsquerschnitt ist nach Gleichung (6) ebenfalls bekannt. Die Rückstreuung R hat Duncumb [19] nach Bishop's [20] Messungen durch Polynome approximiert. Wenn wir den entsprechenden Ausdruck für den Massivstandard bilden - der Index p (für Probe) wird durch s (für Standard) ersetzt; die Integration erstreckt

sich von E_0 bis E_{cj} - so erhalten wir für den Quotienten k_j aus Proben- und Standardintensität

$$k_j = c_j \cdot \frac{R_j^p \int_{E_d}^{E_0} \frac{Q_j(E)}{S_j^p(E)} dE}{R_j^s \int_{E_{cj}}^{E_0} \frac{Q_j(E)}{S_j^s(E)} dE} \quad (9)$$

Hierbei ist die Absorption der Röntgenstrahlen noch nicht berücksichtigt. Dies tun wir, indem wir Gleichung (9) einen Faktor F_j^p/F_j^s hinzufügen. Die Absorptionsfunktion F hat nach Philibert [21] die Gestalt

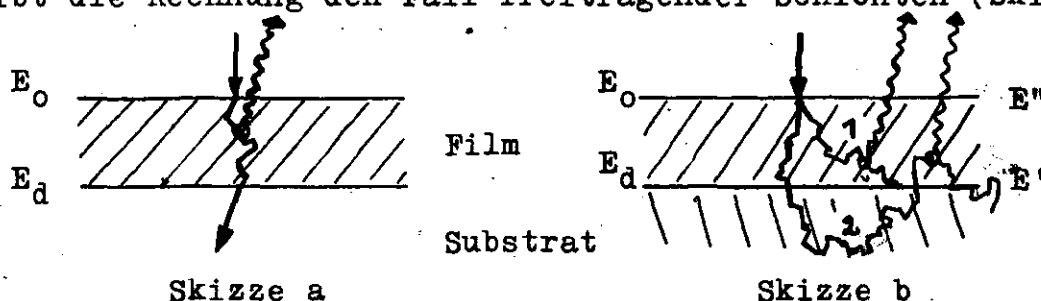
$$\frac{1}{F} = \left(1 + \frac{X}{\sigma}\right) \left(1 + \frac{h}{1+h} \frac{X}{\sigma}\right)$$

σ ist der Lenard'sche Absorptionskoeffizient für Elektronen. Mit Heinrich's [22] Konstanten lautet er

$$\sigma = \frac{4.5 \cdot 10^5}{E_0^{1.65} - E_{cj}^{1.65}}$$

Weiterhin gilt $h = 1.2 \frac{A}{Z^2}$.

Bei der Berechnung des Lenard-Koeffizienten für die Dünnschicht setzen wir anstelle E_{cj} den Wert E_d ein. Soweit beschreibt die Rechnung den Fall freitragender Schichten (Skizze a)



Schichten auf Massivunterlage (Skizze b) erhöhen jedoch die Intensität durch Elektronen, die vom Substrat rückgestreut werden. Die Ionisationen auf dem Weg 1 (Skizze b) werden

durch Gleichung (8) beschrieben. Hinzu kommen Ionisationen auf dem Weg 2, das heißt durch Rückstreuelektronen. Den Intensitätszuwachs erfassen wir durch ein einfaches Modell: die vom Substrat rückgestreuten Elektronen sind nicht mehr monochromatisch, wie die einfallenden, sie sind vielmehr über ein Spektrum dn_{sub}/dE verschmiert. Für die Intensität von Dünnschichten auf einem Substrat erhalten wir also anstelle Gleichung (8)

$$I_j^p \sim c_j \cdot R_j^p \left[\int_{E_d}^{E_0} \frac{Q_j}{S_j^p} dE + \int_{E_{cj}}^{E_d} \frac{dn_{\text{sub}}}{dE'} \int_{E''}^{E'} \frac{Q_j}{S_j^p} dE dE' \right] \quad (10)$$

Die Integrationsgrenze E'' - die Energie der Rückstreuelektronen beim Verlassen der Dünnschicht - ist mit E' gekoppelt über die Massenbelegung. Wenn wir annehmen, daß die Rückstreuelektronen senkrecht von unten in die Dünnschicht eintreten, dann läßt sich über eine Reichweite relation ein einfacher Zusammenhang zwischen E'' und E' angeben. Mit dem Thomson-Whiddington Gesetz [23] erhalten wir

$$g_d = \frac{E_0^2 - E_d^2}{c \cdot Z/A} = \frac{E'^2 - E''^2}{c \cdot Z/A}$$

folglich
$$E'' = \sqrt{E'^2 + E_d^2 - E_0^2} \quad (11)$$

Nun kann von senkrechtem Einfall natürlich keine Rede sein, die Eintrittswinkel variieren von 0° bis 90° . Damit werden die Wege und mithin die Energieverluste größer. Der wahre Wert für E'' liegt also irgendwo zwischen dem in Gleichung (11) angegebenen und E_{cj} . Da der zweite Summand in Gleichung (10) aber klein ist, begehen wir keinen großen Fehler, wenn wir E'' aus (11) einsetzen.

Wir haben nun den Zähler von Gleichung (9) durch (10) zu ersetzen. Die Integration kann durchgeführt werden, wenn E_d bekannt ist. Ein möglicher Weg [14] ist, sie experimentell über die Massenbelegung und das Thomson-Whiddington Gesetz zu bestimmen, ein zweiter - den wir einschlagen - besteht darin, die Zahl der unbekannten Konzentrationen durch die Nebenbedingung $\sum c_i = 1$ zu koppeln. Wir haben dann nur $n-1$ Konzen=

trationen und mit der Integrationsgrenze E_d ebensoviel Unbekannte wie Meßgleichungen. Dies setzt natürlich voraus, daß alle Elemente gemessen werden. Die Lösung des Gleichungssystems, gebildet aus (9) und (10), geschieht nun iterativ, indem wir für die Startwerte von c_i die normierten Relativintensitäten und für den Startwert von E_d den Wert E_0 einsetzen. Nebenbei sei angemerkt, daß die Lösung des Gleichungssystems unabhängig davon ist, welches Element bei einer gegebenen Verbindung als das n -te gewählt wird. Die Größen in Gleichung (10) mit dem Index p , wie R^p, S^p , ebenso X^p, F^p usw. werden nach der Vorschrift

$$A^p = \sum_{i=1}^{n-1} c_i (A_i - A_n) + A_n$$

berechnet und nicht wie bei entkoppelten Parametern nach $A^p = \sum c_i A_i$.

Wir kehren nun zurück zu der in Gleichung (10) durch R^p und dn/dE beschriebenen Rückstreuung von Film und Substrat. Für den Rückstreukoeffizienten dn/dE gibt es Messungen von Bishop [20]. Diese Werte sind jedoch nicht genau auf den vorliegenden Fall anwendbar, da sie bei senkrechtem, monoenergetischem Elektroneneinfall gemessen wurden. dn/dE beschreibt jedoch die Rückstreuung an der Grenzfläche Film - Substrat und die Elektronen haben dort sowohl eine Winkel- als auch eine Energieverteilung (Messungen beispielsweise von Cosslett und Thomas [24] und dortige Zitate; daneben viele Monte Carlo Rechnungen: neuere Ergebnisse z.B. bei [25,26], siehe auch den Artikel von Shimizu et al. in diesem Bericht). Zwar hängt dn/dE kaum von der Primärenergie ab [20], so daß die Energieverteilung keinen Einfluß auf den Rückstreukoeffizienten hat, jedoch weiß man, daß dn/dE vom Einfallswinkel abhängt. Reed [27] berichtet von einer um maximal 7% größeren Rückstreukorrektur, der Einfallswinkel war jedoch auf den festen Wert von 45° beschränkt. Messungen mit variablem Winkel führten Reimer et al. [28] unter anderem an einer Si-Einkristallscheibe bei 10 keV durch. Der Rückstreukoeffizient variiert in diesem Fall um maximal 2%. Wir haben damit zwar keine Sicherheit, ob der

Fehler für 30 keV nicht größer ist, da jedoch Messungen fehlen, verwenden wir für dn/dE die nach Bishop's Messungen berechneten Rückstreuoeffizienten (für senkrechten Elektroneneinfall).

Der Rückstreuverlustfaktor R wird über den Rückstreuoeffizienten definiert, siehe z.B. [29]. Seine Energie- und Winkelabhängigkeit ist daher nur in dem Maß bekannt, wie diejenige von dn/dE . In Gleichung (10) beschreibt R^p die Intensitätsabnahme durch Rückstreuung an der Dünnschicht selbst. R^p ist daher auch von der Schichtdicke abhängig. Sowohl der Primärstrahl wird durch Rückstreuung an der Schicht geschwächt als auch der mit der mittleren Energie E_d vom Substrat kommende Elektronenstrom. Letzterer besitzt, wie schon gesagt, eine Winkelverteilung. Daher wird auch die Rückstreuung durch den Faktor R^p vor dem zweiten Integral in Gl. (10) nicht ganz korrekt beschrieben. Wegen der fehlenden experimentellen Daten müssen wir diese Ungenauigkeit in Kauf nehmen. Es gilt jedoch hier wie auch früher bei der Diskussion der Integrationsgrenze E'' , daß der durch Rückstreuung am Substrat herrührende zweite Summand in Gl.(10) klein ist, so daß sich Fehler bei seiner Berechnung auf das Ergebnis nur sehr gering auswirken. Für die Dickenabhängigkeit von dn/dE gibt es Messungen von Cosslett et al. [30], neueste Ergebnisse stammen von Niedrig et al. [4]. Danach ist die Rückstreuung bei den hier interessierenden mittleren Energien von etwa 30 keV in einem weiten Dickenbereich proportional zur Dicke. Es gilt für das i -te Element in der Schicht [4]

$$\int \frac{dn_i}{dE} dE = n_i = c_1 \cdot N_i \cdot Z_i^2 \cdot d \quad (12)$$

wobei d die Schichtdicke ist. Niedrig et al. zeigen, daß der theoretische Wert der Konstanten

$$c_1 = \frac{\lambda^4}{16 \cdot \pi^3 \cdot a_H^2}$$

λ : Elektronenwellenlänge

a_H : Bohr'scher Radius

die Experimente ungenau beschreibt, daß sich Gl. (12) aber

durch Anpassen der Konstante an die Experimente beschreiben läßt. Für die von uns angewandte Beschleunigungsspannung von 30 keV haben wir daher die von Niedrig et al. veröffentlichten Diagramme ausgewertet und c_1 in Gl. (12) für die Elemente Al, Cu, Ag, Au, Bi bestimmt. Von Interesse ist vor allem, ob die Konstante von der Ordnungszahl unabhängig ist. Dies trifft innerhalb der Meßgenauigkeit zu. Der Mittelwert beträgt für 30 keV [18]

$$c_1 = 4 \cdot 10^{-9} \text{ nm}^2$$

Gleichung (12) läßt sich mit Hilfe des Thomson-Whiddington-Gesetzes umformen. Wir wollen die unbekannte Dicke d durch die Energien E_0 und E_d ersetzen. Es gilt:

$$n_i = \frac{c_1}{c_2} \cdot L \cdot Z_i \cdot (E_0^2 - E_d^2) \quad (13)$$

Die neue, aus $c_1/c_2 \cdot L$ gebildete Konstante hat für 30 keV den Zahlenwert $c = 3 \cdot 10^{-5}$, wenn die Energie in keV und für c_2 der Wert $8 \cdot 10^{-2}$ nach [23] eingesetzt wird. Somit kennen wir den Rückstreuoeffizienten n der Dünnschicht, das ist der gesamte Anteil, der von der Schicht rückgestreuten Elektronen. Was man jedoch gern wissen möchte, wäre der fraktionelle Rückstreuoeffizient dn/dE in Abhängigkeit von der Dicke. Da hierfür keine Messungen existieren, schreiben wir

$$R^P = 1 - n^P \quad (14)$$

wobei n^P nach Gleichung (13) und nach der Mittelwertbildung von Seite 11 zu berechnen ist. Streng genommen gilt diese Gleichung nur dann, wenn die Elektronen in der Schicht konstante Energien haben. Dies ist mit hinreichender Näherung für die hier interessierenden Schichten erfüllt.

Wir kennen nun alle der in Gleichung (10) und (9) vorkommenden Variablen. Die numerische Berechnung der Integrale führen wir in der von Poole und Thomas [31] vorgeschlagenen Weise durch: man betrachtet die "stopping power" S als konstant und zieht sie vor das Integral. Das liefert gegenüber der exakten Berechnung [32] nur unwesentlich andere Ergebnisse. Die Auflösung nach den Konzentrationen und der Energie E_d

geschieht, wie früher geschildert, iterativ.

Wir haben diese Methode experimentell (Elmisonde) geprüft. Als Testobjekte dienen - auf Siliziumscheiben durch Flashen aufgedampfte - Al-Cu-Au Schichten. Die großflächigen Scheiben (\varnothing ca. 1 cm) wurden erst mit der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), dann mit der Mikrosonde (MS) gemessen. Nach Messen der Standards sind die MS-Daten auf die beschriebene Weise ausgewertet worden (siehe Tabelle).

		Probe 1		Probe 2		Probe 3	
		RFA	MS	RFA	MS	RFA	MS
Gew.-%	Al	56,0	57,8	54,1	60,6	53,4	60,0
"	Cu	26,3	26,4	28,5	25,1	28,0	21,3
"	Au	17,7	15,8	17,3	14,3	18,6	18,7
Massenbelegung	$\frac{\mu\text{g}}{\text{cm}^2}$	128,1	141,0	36,7	36,2	4,3	4,2
Schichtdicke	nm	315,0	355,3	88,5	94,2	10,4	10,9

Vergleich von Dünnschichtanalysen der RFA mit der Mikrosonde (MS) bei 30 keV. - Die Abweichungen der mit RFA und MS ermittelten Konzentrationen führen zu unterschiedlichen Werten für die Dicke. Dies hat bei der Berechnung der Schichtdicke aus der Massenbelegung zur Folge, daß z.B. bei Probe 3 und 2 der größere Wert für die Massenbelegung die geringere Schichtdicke ergibt.

Bei der dicken Schicht besteht gute Übereinstimmung, die allerdings für die dünnen Schichten schlechter wird. Derzeit ist für die Konzentrationen mit einem Fehler von 5-10% (absolut) zu rechnen. Weitere experimentelle Ergebnisse müssen diese Aussage stützen.

5. Zusammenfassung

In diesem Artikel wurden drei Methoden zur quantitativen chemischen Analyse dünner Schichten ($d < 1 \mu\text{m}$) vorgestellt. Analysengerät ist eine Mikrosonde. Unter den Meß- und Auswertungsverfahren ist die Eichung an Schichten bekannter Dicke und Massenbelegung in der Regel das genaueste. Es erfordert je-

doch sehr viel Sorgfalt bei der Herstellung und Schichtdickenmessung. Bei Eichschichten aus mehr als einem Element muß die Zusammensetzung genau bekannt sein.

Die Methode, die wir als zweite vorgestellt haben, enthebt einem all der Probleme mit den Eichschichten. Als Referenzintensität dient das kontinuierliche Spektrum der Probe selbst. Die Intensität der charakteristischen wie der Untergrundintensität nehmen in erster Näherung linear mit der Dicke zu, ihr Verhältnis ist also von der Schichtdicke unabhängig.

Schließlich gibt es die Methode der Eichung an massiven Reinelementschichten. Wir haben ihr wegen der praktischen Anwendbarkeit den Vorzug gegeben und sie erweitert auf Schichten mit mehr als zwei Elementen auf einem Substrat. Die Genauigkeit ist etwas schlechter als bei der Eichung an Dünnschichten, jedoch weit besser als die Ergebnisse von Methode zwei.

Literatur

- 1 REUTER W., Surface Science 25, 80-119, (1971)
- 2 BEAMAN D.R. ISASI J.A., Analytic Chem. 42, 1540-1568, (1970)
- 3 WEYL R., Z. angew. Phys. 13, 297, (1961)
- 4 NIEDRIG H. SIEBER P., Z. angew. Phys. 31, 27-31, (1970)
- 5 MARSHALL D.J. HALL T.A., J. Phys. D: 1, 1651, (1968)
- 6 MITRA S.K. HALL T.A., J. Phys. D 5, 1502-1512, (1972)
- 7 DYSON N.A., Proc. Phys. Soc. 73, 924, (1959)
- 8 KULENKAMPEFF P. SCHMIDT L., Ann. Phys. 43, 494, (1943)
- 9 KIRKPATRICK P. WEIDMANN L. Phys. Rev. 67, 321, (1945)
- 10 NICHOLAS W., J. of Res. 2, 837, (1929)
- 11 BETHE H., Annal. Phys. 5, 325-400, (1930)
- 12 WHITTLE D.P. WOODS G.C., Corrosion Science 6, 397, (1966)
- 13 TIXIER R. PHILIBERT J., V. Intern. Kongr. für Röntgenoptik und Mikroanalyse Tübingen, Sept. 1968
- 14 COLBY J.W., Adv. in X-Ray Anal., Plenum Press, Vol 11, (1968)
- 15 REUTER (siehe 1)
- 16 NASIR M.J., Proc. 5th Europ. Congr. on Elec. Microsc. (1972)
- 17 KALUS C. Beitr. elektronenmikr. Direktabb. von Oberfl. 4, (1972)
- 18 KALUS C. " " (im Druck)

- 19 DUNCUMB P. REED S.J.B., NBS Spec. Publ. 298, (1968)
- 20 BISHOP H.E., X-Ray Opt.and Microanal., Castaing, Deschamps
Philibert eds., Hermann Paris, 153-158, (1966)
- 21 PHILIBERT J., X-Ray Opt.and Microanal., Pattee, Cosslett,
Engström eds., Acad. Press New York (1963)
- 22 HEINRICH K.F.J., Adv.in X-Ray Microanal. 11, 40, (1968)
- 23 CALBICK C.J., Interaction of Electron Beams with Thin
Films in: Phys.of Thin Films, Acad.Press, N.York (1964)
- 24 COSSLETT V.E. THOMAS R.N., Brit.J.of Appl.Phys. 15, 883, (1964)
- 25 MURATA K. MATSUKAWA T. SHIMIZU R., Jap.J.Appl.Phys. 10,
678-686, (1971)
- 26 McDONALD I.R. LAMKI A.M. DELANEY C.F.G., J.Phys.D: Appl.
Phys. 4, 1210-1217, (1971)
- 27 REED S.J.B., J.Phys.D: Appl.Phys. 4, 1910-1912, (1971)
- 28 REIMER L. BADDE H.G. SEIDEL H., Z.angew.Phys. 31, 145-151,
(1971)
- 29 DUNCUMB P. REED S.J.B., Tube Investments Research Lab.
Hinxton Hall, Cambridge, Techn.Report 221, (1967)
- 30 COSSLETT V.E. THOMAS R.N., Brit.J.Appl.Phys. 16, 779, (1965)
- 31 POOLE D.M. THOMAS P.M., Rep. U.K. Atom.Ener. Auth. No.
R 4796, (1964)
- 32 PHILIBERT J. TIXIER R., Brit.J.Appl.Phys. 1, 685, (1968)

Physikalische Effekte und prinzipielle Anwendungsmöglichkeiten
der Sekundärionen-Massenspektroskopie SIMS.

H.E. Beske

Zentralinstitut für Analytische Chemie der Kernforschungsanlage
Jülich GmbH, Jülich BRD.

Abstract

A summarising report is given mainly from the viewpoint of analytical applications on effects caused by ion bombardment of solid surfaces which act as a secondary ion source in mass spectrometry (SIMS).

The ion bombardment alters the target surface and liberates secondary particles. The influence of the primary particles - ionic mass, ionic energy and angle of incidence -, and of the target properties -target element, -surface and -temperature-, as well as of the residual gas pressure, are discussed. Special attention is given to the parameters which affect the sputtering rate and secondary ion yield. The energy - and angular distributions are given.

The simultaneity of surface wear and secondary ion formation is pointed out. From this follow special analytical applications such as analysis of surface layers, the determination of concentration profiles, and the possibility of spatially localised analysis in the bulk or at a plane of the sample. The method of SIMS is compared to that of electron microprobe analysis. A number of characteristic application examples is given.

Einleitung

An die Analytik von Festkörpern wird immer häufiger nicht nur die Frage nach der mittleren Elementzusammensetzung einer Probe gestellt, sondern die Frage nach der örtlichen Verteilung eines Elements. Von wachsender Bedeutung ist darüberhinaus die Kenntnis der Zusammensetzung der Oberfläche eines Festkörpers bis in den Bereich einer Monolage. In anderen Fällen interessiert die Änderung der Häufigkeit eines Elementes in Abhängigkeit vom Oberflächenabstand.

Einige dieser Fragestellungen vermag die Elektronenmikrosonde zu beantworten. Seit mehr als 10 Jahren befindet sich ein Analyseverfahren in Entwicklung, das speziell für die Bearbeitung der oben angeführten Analyseaufgabe geeignet ist,

die Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS).

In diesem Bericht werden die physikalischen Effekte zusammengestellt, die Grundlage dieses Verfahrens sind. Eine umfassende Theorie zur Deutung und Berechnung dieser Effekte hat sich bis heute nicht durchsetzen können. Aus diesem Grunde wird von einer Gegenüberstellung theoretischer Deutungsversuche abgesehen.

I. Einführung in die Festkörper-Massenspektroskopie

Die Massenspektroskopie (MS) stellt ein physikalisches Meßverfahren zur Bestimmung von Atom- bzw. Molekülmassen dar. Grundprinzip der MS ist es, aus Probensubstanzen in geeigneter Weise Ionen zu erzeugen, diese Ionen nach ihrer Masse und Ladung zu trennen und sie mit einem Registriersystem nach Masse und Häufigkeit qualitativ und quantitativ zu erfassen. Begründung für die analytische Aussagefähigkeit der MS ist die eindeutige Zuordnung von Masse und Element bzw. Isotop eines Elements. Die Ionisierung der Substanz kann thermisch, durch elektrische Felder, durch Beschuß mit Elektronen, Ionen oder Photonen - in allgemeinsten Form durch Energieübertragung - erfolgen.

Die in der Regel positiven Ionen können einzelne ionisierte Atome oder deren Vielfache, ionisierte Moleküle oder deren Bruch-

stücke oder Assoziate sein. Negative Ionen sind ebenfalls verwendbar und schließlich kann der Grad der Ionisation nicht nur einfach sondern beliebig hoch sein.

Die Ionentrennung erfolgt durch statische oder dynamische elektrische oder magnetische Felder.

Wichtigste Voraussetzung für die Massentrennung ist die Überführung der Probensubstanz in den Ionenzustand. An diesem Punkt gibt es mindestens für die Festkörper-MS zur Zeit noch Schwierigkeiten und wesentliche Unzulänglichkeiten.

Die gebräuchlichsten Festkörperionenquellen haben folgende Nachteile:

Die Funken-Ionenquelle wird zur Zeit am häufigsten zur Ionisation von Festkörpern eingesetzt. Sie liefert einen diskontinuierlichen Ionenstrom, was die Registrierung und die quantitative Auswertung z.B. einer Fotoplatte zeitraubend und unsicher macht. Orts- und Oberflächenanalysen sind nicht möglich.

Die Laser-Ionenquelle hat ähnliche Nachteile.

Die Thermionenquelle ist so elementspezifisch, daß sie nur zur Ionisation jeweils eines bestimmten Elements und damit zur Isotopenverhältnismessung geeignet ist.

Die Elektronenstoß-Ionenquelle für Festkörper liefert keine ausreichende Ionenausbeute.

Alle diese Ionenquellen haben neben den aufgeführten Nachteilen auch Vorteile, die ihre spezifische Anwendung durchaus rechtfertigen. Sie werden hier nicht aufgeführt.

Bei der Ionisation von Festkörpern durch Ionenbeschuß werden die Probenionen durch Stoß mit Primärionen gebildet. Die auf diese Weise entstandenen Probenionen bezeichnet man mit Sekundärionen (SI).

Ein Sekundärionen-Massenspektrometer (SIMS) ist also ein Massenspektrometer mit einer speziellen Ionenquelle - der Sekundärionen-

quelle - mit einem geeigneten prinzipiell aber beliebigen Trenn- und Nachweissystem. Gebräuchlich sind sowohl statische Trennsysteme z.B. magnetische Sektorfelder wie auch dynamische Systeme wie Quadrupol-Massenspektrometer.

Mit der Sekundärionenbildung und allen dabei auftretenden wichtigen Effekten und ihrer analytischen Anwendung befaßt sich diese Arbeit.

II. Physikalische Effekte beim Ionenbeschuß von Festkörpern

Werden Ionen genügender Energie (> 50 eV) auf feste Targets geschossen, so führt dies einerseits zu Veränderungen der Targetoberfläche und andererseits zur Emission verschiedener Teilchen aus dieser Oberfläche. Die wichtigsten Oberflächenveränderungen sind:

- A 1. Abtragung der Festkörperoberfläche
- 2. Änderung der Kristallstruktur
- 3. Einbau von Beschußteilchen

Emittiert werden:

- B 1. Neutrale Targetatome
- 2. Sekundärelektronen
- 3. positive und negative Ionen des Targetmaterials und
- 4. Photonen

Die so gebildeten positiven und negativen Ionen (B 3) werden Sekundärionen (SI) genannt.

Die meisten dieser Phänomene sind aus der Gasentladungsphysik bekannt. Die Kathodenzerstäubung (A 1) und die Sekundärelektronenemission (B 2) werden seit längerem technisch genutzt.

Die Emission der Sekundärteilchen ist das Ergebnis komplizierter Wechselwirkungen zwischen dem einfallenden Primärion und einem begrenzten Bereich des Targets in der Umgebung des Auftreffortes. Das Primärion dringt dabei entsprechend seiner Energie und dem Masseverhältnis - Primärion/Gitteratom - in den Festkörper ein und gibt seine Energie an das Gitter ab. Ein Teil seiner Energie wird durch Stoßübertragung an die Oberfläche zurückgeführt und kann bei genügender Energieübertragung auf ein Oberflächenteil-

chen zu dessen Emission führen. Die emittierten Partikel können neutral, angeregt oder ionisiert sein.

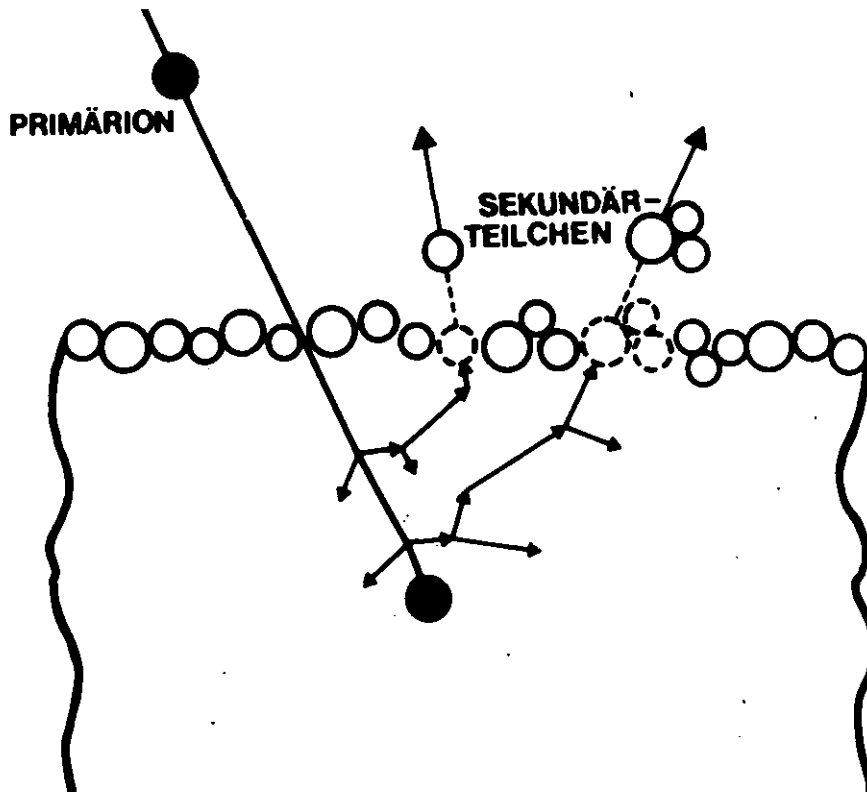


Abb. 1: Vorstellung zur Energieübertragung von einem Primärteilchen auf Sekundärteilchen.

Zur Beschreibung des Ionisierungsprozesses existieren mehrere Theorien [1-5]. Eine einheitliche Auffassung hat sich bisher nicht durchsetzen können. Modelle der Impulsübertragung haben sich gegen die Annahme thermischer Emission behauptet. Einflußnehmende Größen sind die Ionisierungsenergie der SI, die Elektronenaustrittsarbeit an der Targetoberfläche, die Sublimationswärme und andere. Es würde den Rahmen dieses Berichts überschreiten, sollten hier theoretische Ansätze zur Deutung der SI-Ausbeute diskutiert werden.

Ein besonders wirkungsvoller Ionisierungsprozeß soll aber erwähnt werden; das ist die Aufspaltung chemischer, besonders ionischer Bindungen [6], wie sie an Oberflächen fast immer vorkommen.

Außer dem in Abb. 1 dargestellten Eindringen des Primärteilchens in den Festkörper, kann das Primärteilchen nach einem Zweierstoß

mit einem Oberflächenatom in den Außenraum rückgestreut werden. In diesem Fall kann aus der Energie und dem Reflektionswinkel auf die Masse des Stoßpartners, also auf das Oberflächenatom, geschlossen werden. Auch dieser Effekt kann zur Oberflächenanalyse herangezogen werden. Er wird im folgenden aber nicht näher beschrieben.

Bevor Einzelheiten über ausbeutebestimmende Parameter diskutiert werden, soll die Größe der hier besprochenen Effekte veranschaulicht werden.

Ein primäres Argonion der Energie 10 keV löst an einem Eisentarget 10 Eisenatome und ca. 2-3 Sekundärelektronen aus, aber 100 Argonionen werden benötigt, um ein Eisen-Sekundärion zu emittieren. D.h., jedes tausendste emittierte Eisenatom ist unter diesen Bedingungen ionisiert.

Eine charakteristische Eigenschaft der Sekundärionenbildung ist durch die Gleichzeitigkeit der kontinuierlichen Abtragung von Oberflächenschichten senkrecht zur Probenoberfläche und der Ionenbildung aus der momentanen - also zeitabhängigen - Oberflächenschicht gegeben.

Abb. 2 soll diesen Tatbestand verdeutlichen

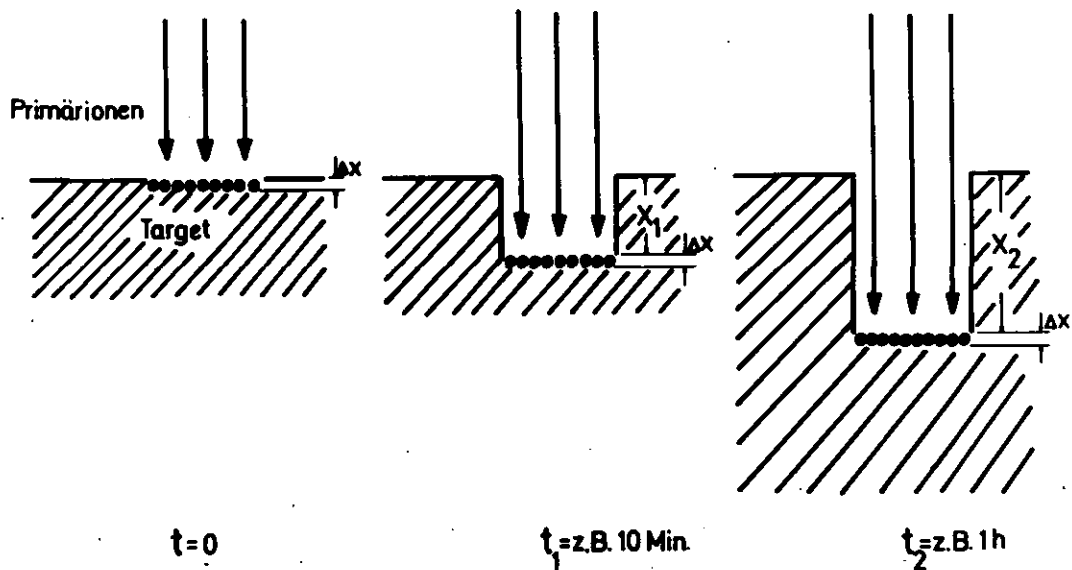


Abb. 2: Entstehungsort der Sekundärteilchen in Abhängigkeit von der Beschusszeit (schematisch)

- a) Zum Zeitpunkt t_0 , d.h. zu Beginn des Ionenbeschusses, stammen die Neutralteilchen und die SI aus der obersten Schicht Δx .
- b) Zum Zeitpunkt t_1 , z.B. nach 10 min., ist eine Schicht der Dicke x_1 abgetragen. Neutralteilchen und SI stammen aus der Schicht Δx im Abstand x_1 von der Oberfläche.
- c) Zum Zeitpunkt t_2 , z.B. nach weiteren 10 min. oder nach Stunden, ist die Schicht x_2 abgetragen. Die SI entstammen einer Schicht Δx im Abstand x_2 von der Oberfläche.

Aus dieser Darstellung ist zu ersehen, daß sowohl die Zerstäubungsrate als auch die Sekundärionenausbeute für die Anwendung als Festkörperionenquelle für den analytischen Einsatz von entscheidender Bedeutung sind.

Ausbeutebestimmende Parameter

Welche Parameter bestimmen die Zerstäubungsrate und die Sekundärionenausbeute?

Das sind einmal

A die Beschußparameter

- 1. die Ionenmasse
- 2. die Ionenenergie
- 3. die chemischen Eigenschaften des Beschusses
- 4. der Einschußwinkel
- 5. die Stromdichte.

B die Targetparameter

- 1. das Targetmaterial, d.h. seine elementare Zusammensetzung
- 2. die Targetoberfläche
- 3. der Restgasdruck wegen seiner Einflußnahme auf die Oberflächenzusammensetzung
- 4. die Targettemperatur.

An dieser Stelle soll auf einen zusammenfassenden Artikel von R. Behrisch [77] aus dem Jahre 1964 hingewiesen werden. In diesem Artikel sind die bis dahin erschienenen Arbeiten sehr gut zusammengefaßt. Die im folgenden benutzten Darstellungen sind zum Teil daraus entnommen.

Im folgenden wird zunächst der Einfluß auf die Zerstäubungsrate diskutiert und zwar ausschließlich für polykristallines Targetmaterial.

Nach Stuart und Wehner [8] existiert eine Schwellenenergie für die Zerstäubung der Metalle. Sie liegt für senkrecht einfallende Edelgasionen zwischen 12 und 40 eV. Die Zerstäubungsrate wächst bei steigender Primärionenenergie und steigender Ionenmasse. In Abb. 3 ist dieser Sachverhalt für die Zerstäubungsrate von Silber dargestellt [7].

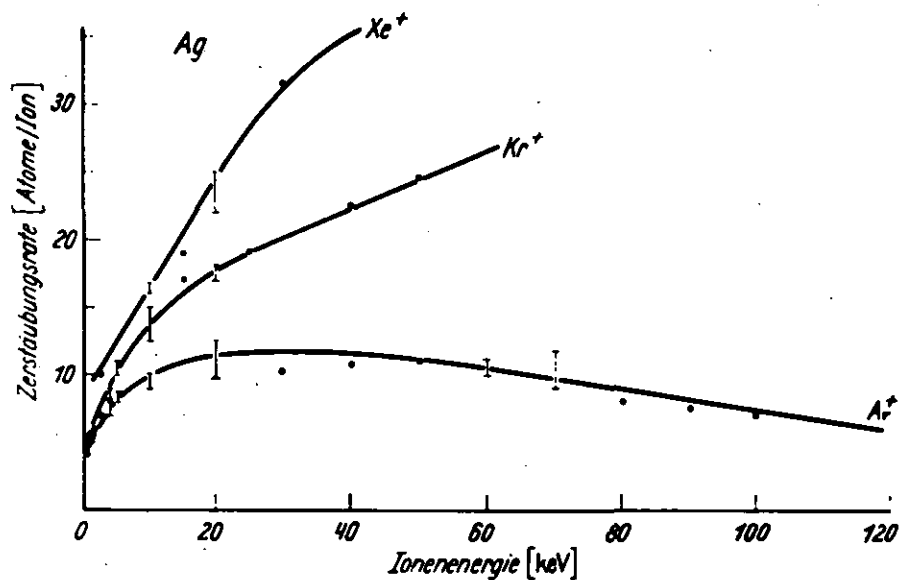


Abb. 3: Zerstäubungsraten für polykristallines Silber bei Beschuß mit senkrecht einfallenden Edelgasionen in Abhängigkeit von der Ionenenergie

Weiterhin von Einfluß ist der Einschußwinkel der Primärionen, vgl. Abb. 4. Die Zerstäubungsrate wächst bei zunehmendem Auffallwinkel gemessen gegen die Normale [7].

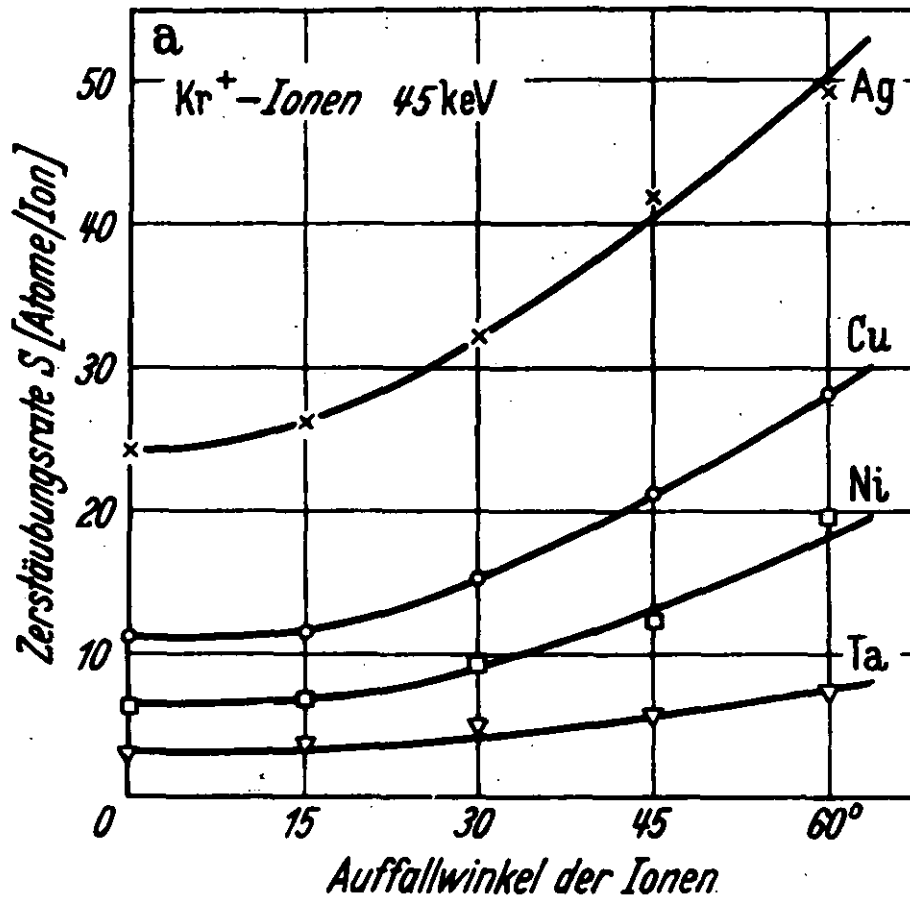


Abb. 4: Abhängigkeit der Zerstäubungsrate vom Auffallwinkel für Kr⁺-Ionen von 45 keV.

Der Einfluß der Stromdichte der Primärionen ist in Zusammenhang mit dem Restgasdruck zu sehen. Für alle reproduzierbaren Ergebnisse ist zu fordern, daß die Zahl der pro Flächen- und Zeiteinheit einfallenden Ionen groß gegen den Restgasteilcheneinfall ist. Diese Forderung ist für ältere Arbeiten oft nicht erfüllt. Damit sind die Ergebnisse nur nach kritischer Prüfung verwendbar.

Die chemischen Eigenschaften des Beschußions sind erst bei der Emission der geladenen Teilchen von Einfluß.

Von wesentlichem Einfluß ist dagegen das Targetmaterial. Abb. 5 zeigt die Zerstäubungsrate von polykristallinem Material beim Beschuß mit senkrecht einfallenden Kr⁺-Ionen der Energien 400 eV (a) und 45 keV (b) als Funktion der Ordnungszahl der Targetatome [7].

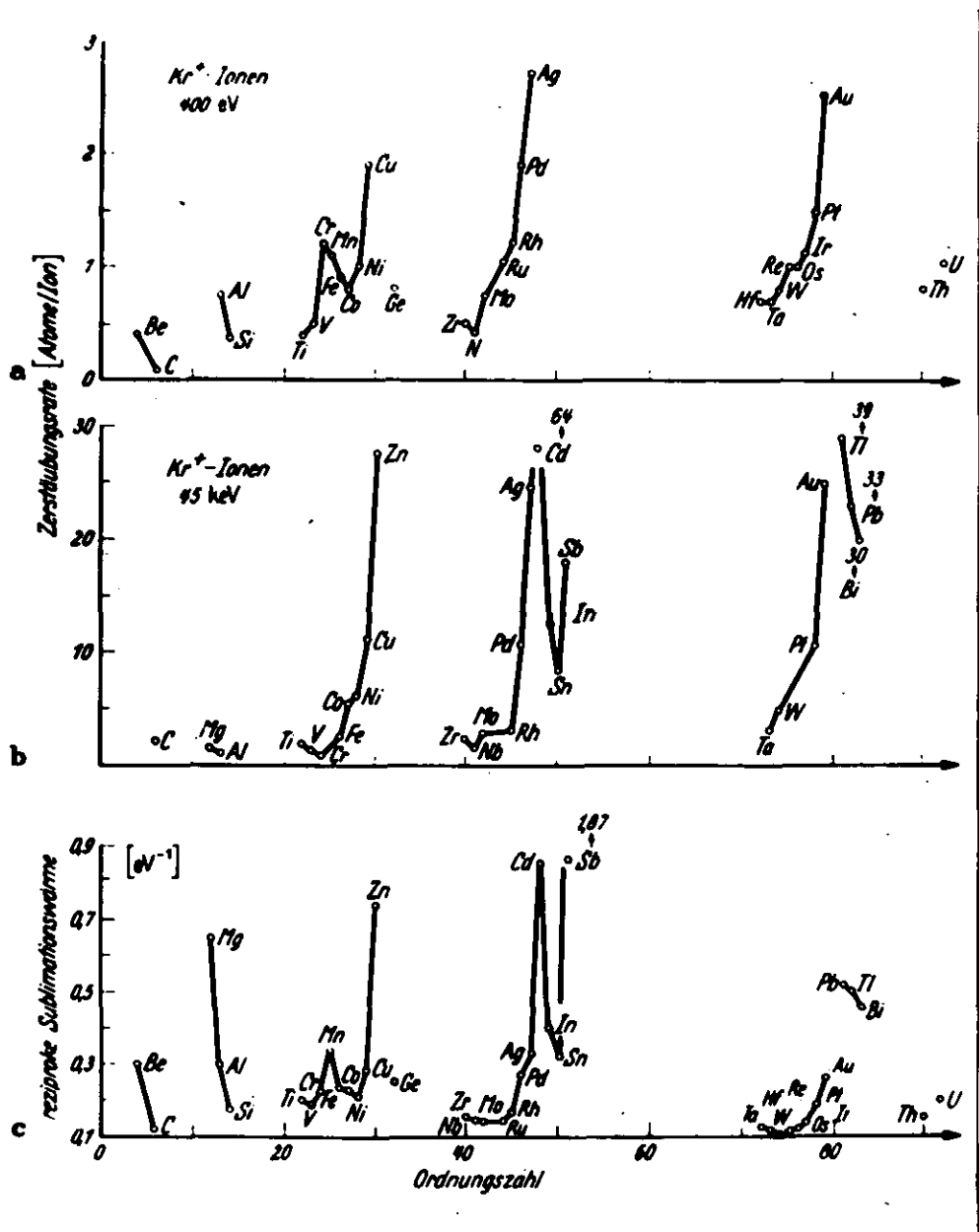


Abb. 5: Zerstäubungsraten von polykristallinem Material verschiedener Elemente bei Beschuß mit senkrecht einfallenden Kr⁺-Ionen von a 400 eV Energie und b 45 keV Energie in Abhängigkeit von der Ordnungszahl; c reziproke Sublimationswärme in Abhängigkeit von der Ordnungszahl

Besonders bei höheren Beschußenergien zeigt sich eine starke Elementabhängigkeit. Rein qualitativ ist diese Abhängigkeit auch bei der reziproken Sublimationswärme (Abb. 5c) zu erkennen. Bei der Sekundärionenausbeute wird noch einmal auf diese Darstellung Bezug genommen. Der Gang dieser Abhängigkeit ist für die anderen Edelgasionen identisch.

Der Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit auf die Zerstäubungsrate - Adsorptionsschichten, Textur usw. - ist nicht immer eindeutig. In der Regel verringern sowohl Adsorptionsschichten wie starke Rauigkeit die Zerstäubungsrate.

Der Einfluß der Temperatur beruht auf mehreren Effekten. Einmal bedeutet eine Erhöhung der Targettemperatur einen Abbau der Oberflächenschichten und damit eine Erhöhung der Zerstäubungsrate. Zweitens bedeutet höhere Temperatur eine Vergrößerung der Amplitude der Gitterschwingungen der Atome im Festkörper. Damit wird die Eindringtiefe der Primärionen verringert und eine größere Zerstäubungsrate erzeugt. Drittens kann bei höherer Temperatur ein Verdampfungsanteil überlagert sein, der eine Erhöhung der Zerstäubungsrate vortäuscht.

Zum Einfluß dieser Parameter auf die Sekundärionenausbeute kann allgemein bemerkt werden:

Atome mit niedrigem Ionisierungspotential werden vorwiegend als positive SI, solche mit hohem Ionisierungspotential vorwiegend als negative SI emittiert (Honig [9]).

Die SI-Ausbeute steigt in der Regel mit steigender Primärionenenergie und -ionenmasse an.

Im Gegensatz zur Zerstäubungsrate wächst die SI-Ausbeute positiver SI erheblich, wenn die Primärteilchen an der Targetoberfläche Ionenbindungen eingehen. Besonders auffällig ist die Erhöhung der SI-Ausbeute bei Beschuß mit Sauerstoffionen. Abb. 6 zeigt die zeitliche Abhängigkeit der Sekundärionenausbeute an einem Al-Target (Andersen [10]), einmal bei Ar^+ -Beschuß, zum zweiten bei O^+ -Beschuß. Für diesen Effekt wird die Bildung von Molekülbindungen - speziell der Bildung von Metalloxid - an der Oberfläche verantwortlich gemacht.

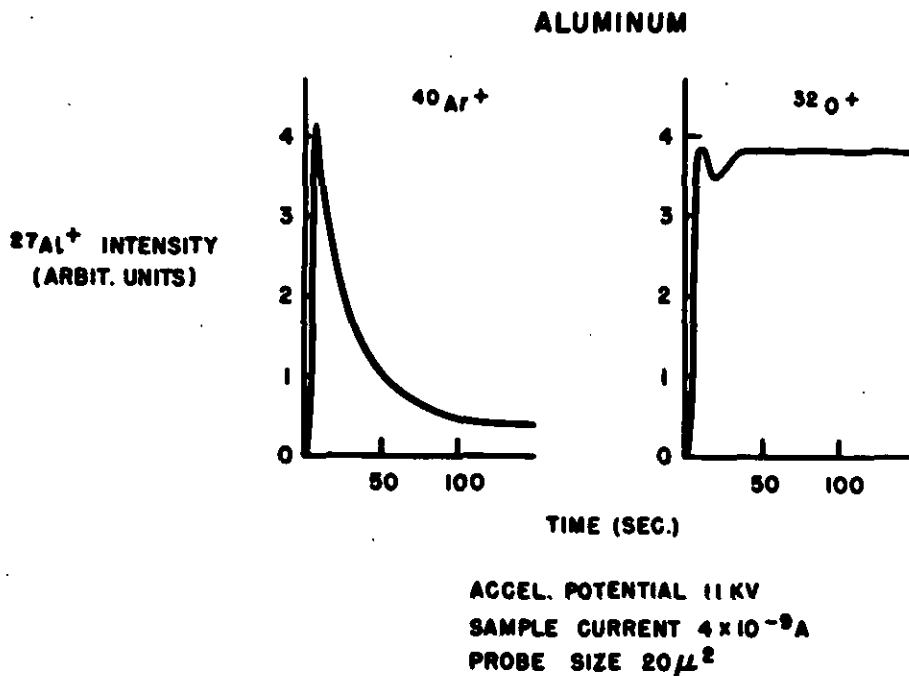


Abb. 6: Abhängigkeit der Sekundärionenausbeute von der Zeit für Aluminium bei Beschuß mit Ar^+ -Ionen und O^+ -Ionen.

Der Einfluß des Einschußwinkels ist gleichlaufend wie bei der Zerstäubungsrate. Flacher Einschuß ergibt größere SI-Ausbeute.

Der Einfluß der Stromdichte ist wieder nur im Zusammenhang mit der Bildung oder der Erhaltung von Oberflächenschichten zu verstehen. Die Abhängigkeit der SI-Ausbeute vom Targetmaterial ist im ersten Augenblick erschreckend groß. Grundlegende Untersuchungen für Ar^+ -Ionenbeschuß bei Energien zwischen 10 und 15 keV gemessen an reinen Materialien liegen vor von Beske (1964) [11,12], Werner (1967) [13] und Jurela (1969) [14]. Sie stimmen in den wesentlichen Punkten überein.

Abb. 7 zeigt Messungen von Beske [12]. Es sind daraus drei Tatsachen zu ersehen:

1. Für viele Elemente - Si, Mn, Fe, Co, Ni, Rh, Ta, W, Os und U - ist die SI-Ausbeute von der Größenordnung 1 %, d.h. von 100 Primärionen wird 1 SI ausgelöst.

2. Aluminium hat die größte und Gold die kleinste SI-Ausbeute. Sie ist für Al 1000 mal größer als für Au.

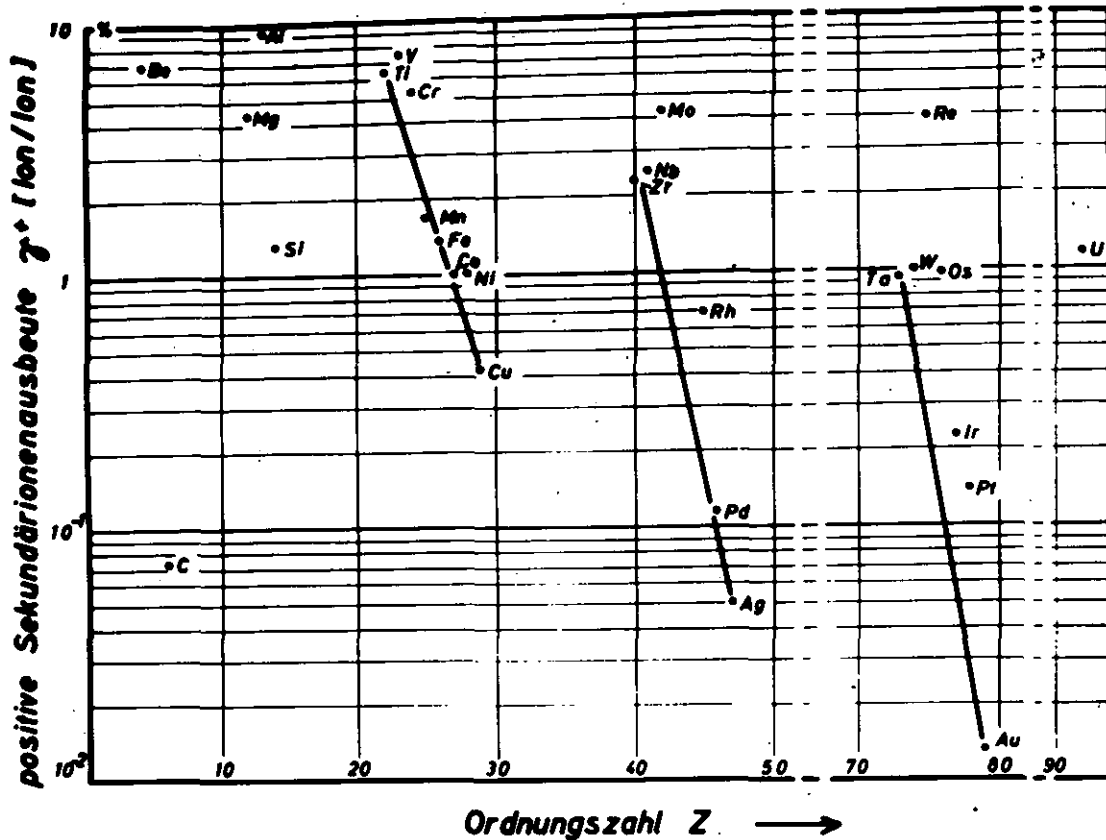


Abb. 7: Sekundärionenausbeute für positive SI von polykristallinem Material verschiedener Elemente bei Beschuss mit Ar^+ -Ionen von 12 keV Energie in Abhängigkeit von der Ordnungszahl

3. In der Darstellung $\gamma^+ = f(Z)$ zeigen sich deutlich drei Reihen mit abnehmender SI-Ausbeute: Ti-Cu; Zr-Ag und Ta-Au. Die eingezeichneten Geraden sollen diese Tendenz verdeutlichen.

In Abb. 8 ist die reziproke Ionisierungsenergie in Abhängigkeit von der Ordnungszahl Z der Elemente dargestellt.

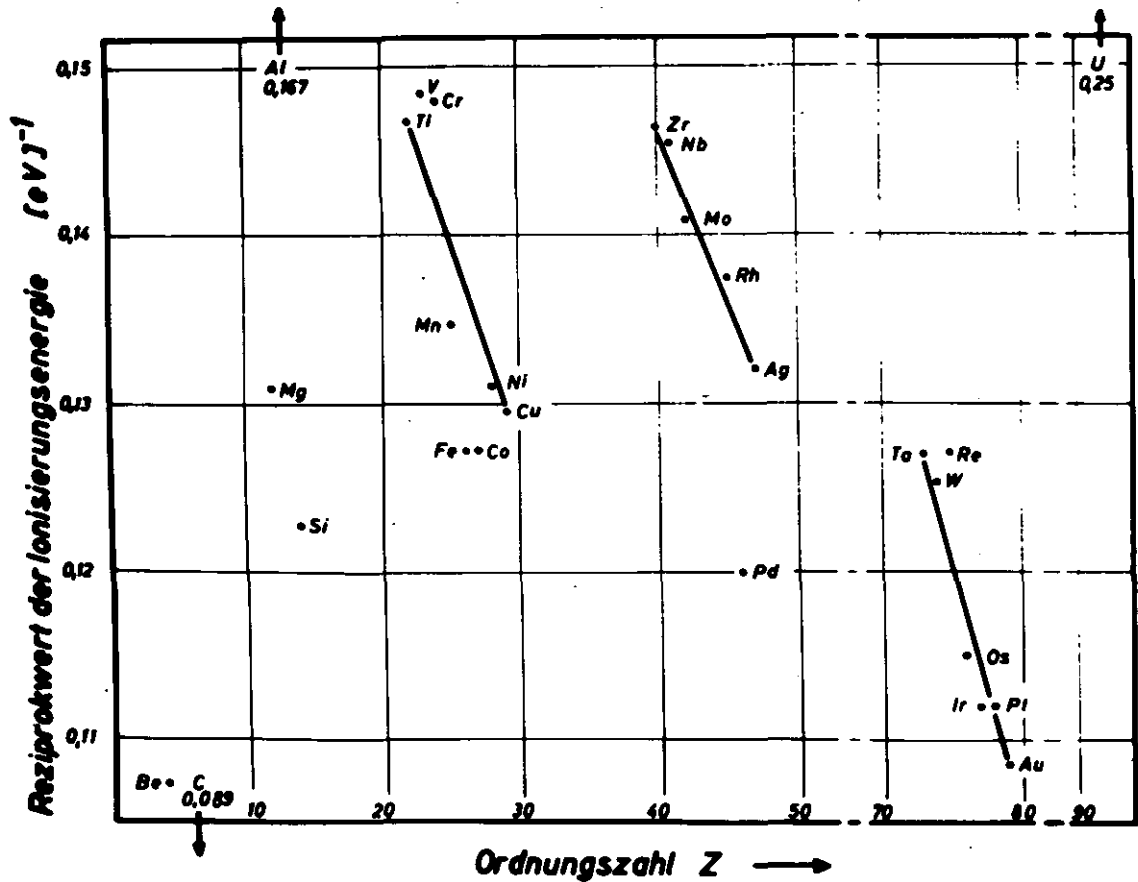


Abb. 8: Reziproke Ionisierungsenergie für verschiedene Elemente in Abhängigkeit von der Ordnungszahl

Beim Vergleich der Abb. 7 und Abb. 8 wird die Ähnlichkeit im Verlauf beider Abhängigkeiten deutlich. Damit ist qualitativ und grob quantitativ die Bedeutung der Ionisierungsenergie für die Sekundärionenbildung demonstriert. Abb. 9 zeigt die Zerstäubungsrate für verschiedene Elemente in Abhängigkeit von der Ordnungszahl der Targetelemente. Im Vergleich mit Abb. 7 ist die Gegenläufigkeit von Sekundärionenausbeute und Zerstäubungsrate klar ersichtlich.

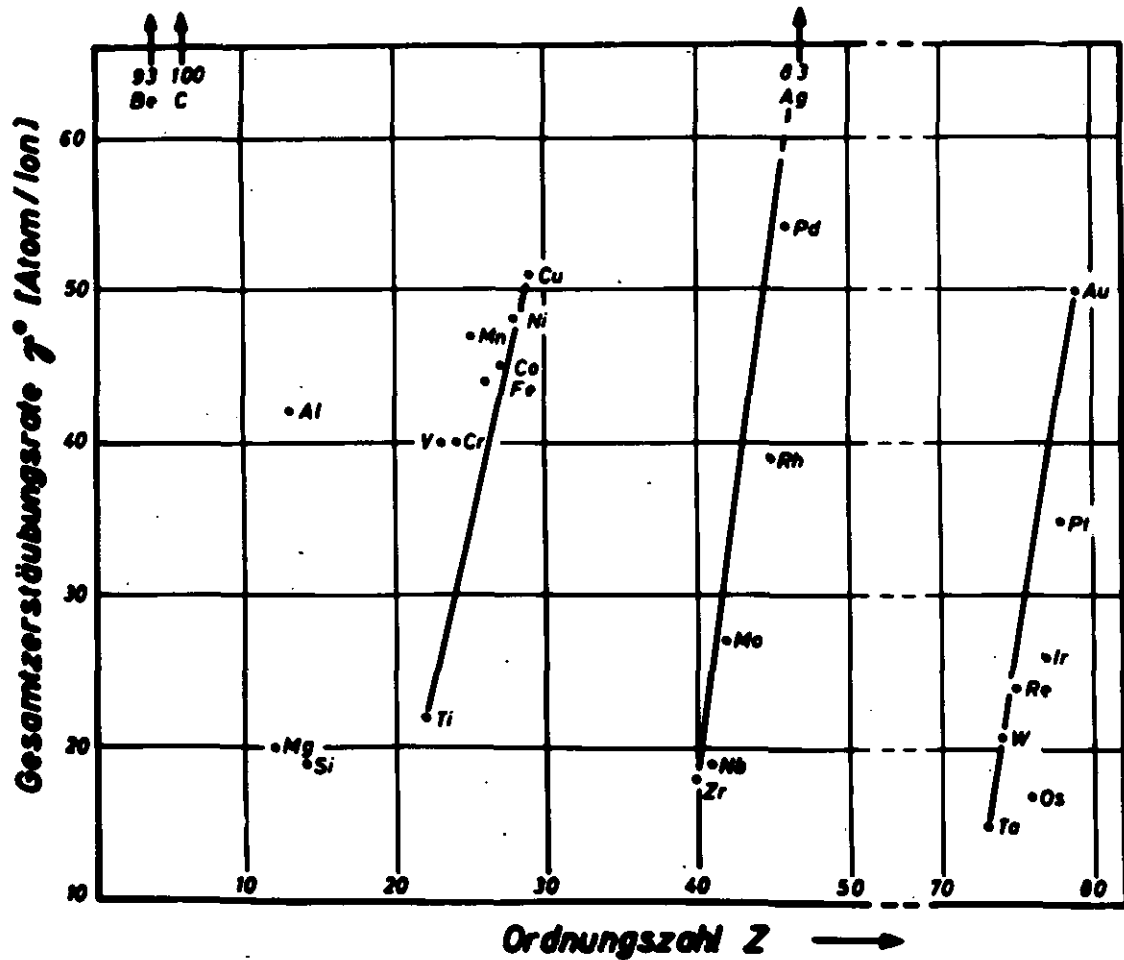


Abb. 9: Zerstäubungsrate von polykristallinem Material verschiedener Elemente bei Beschuss mit Ar^+ -Ionen von 20 keV Energie in Abhängigkeit von der Ordnungszahl

Von Bradley [15] Abb. 10 wurde der Einfluß der Targettemperatur auf die SI-Ausbeute von Alkaliionen in einer Kupfermatrix untersucht. Für diese Elemente ist der SI-Emission ab 500°C eine thermische Ionenemission überlagert. Dagegen nimmt die SI-Ausbeute für Molybdän bei Argonionenbeschuss oberhalb 800°C nach Fogel [16] deutlich ab.

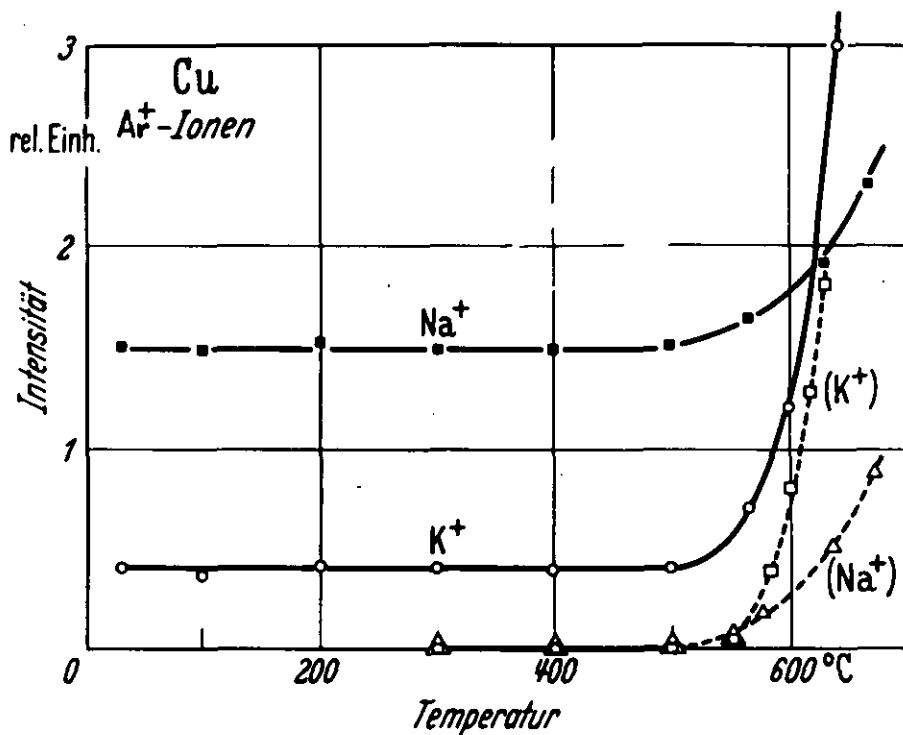


Abb. 10: Sekundärionenausbeute von Alkaliionen in Abhängigkeit von der Targettemperatur bei Beschuss einer Kupferfläche mit Ar^+ -Ionen von 1 keV Energie. Die gestrichelten Linien geben die Alkaliionenemission an, die ohne Ionenbeschuss auftritt.

Eigenschaften der Sekundärteilchen

Für die vorgesehene Anwendung als Massenspektrometer-Ionenquelle sind von den Eigenschaften der Sekundärteilchen nur die Energie- und die Winkelverteilung von Interesse.

Die Winkelverteilung des abgetragenen Materials bei Zerstäubung von polykristallinem Gold mit senkrecht einfallenden Ar^+ -Ionen verschiedener Energie zeigt als Beispiel Abb. 11. Es ist deutlich erkennbar, daß bei wachsender Primärenergie der 90° -Anteil steigt, was durch die größere Eindringtiefe zu erklären ist.

Diese Winkelverteilung ist im wesentlichen auch bei schrägem Einfall der Primärteilchen bei Energien größer 10 keV gegeben. Bei kleineren Energien überlagert sich ein Anteil in Reflektionsrichtung.

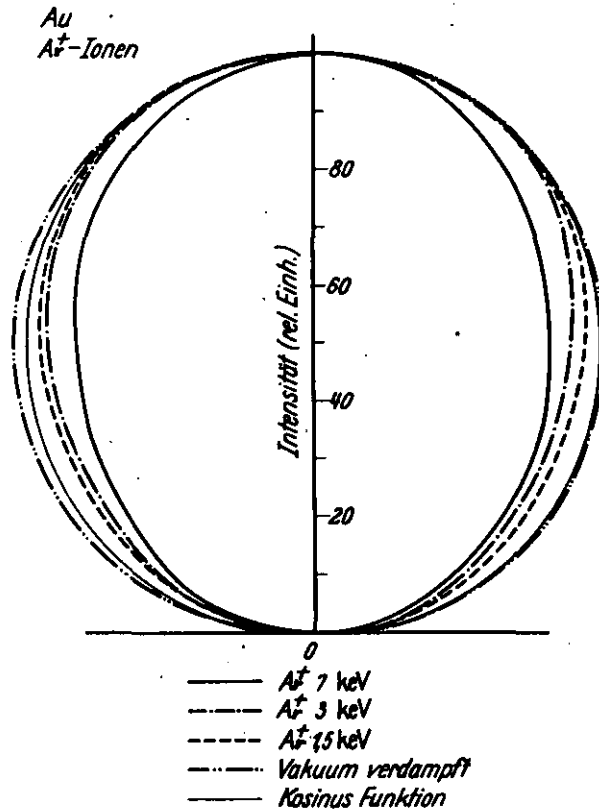


Abb. 11: Winkelverteilung des abgetragenen Materials bei Zerstäubung von polykristallinem Gold mit senkrecht einfallenden Ar⁺-Ionen verschiedener Energie.

Die Energieverteilung für zerstäubte Atome zeigt Abb. 12. Die Energie der Primärionen Ar⁺ bzw. Xe⁺ betrug 35 keV.

Alle Messungen ergeben übereinstimmend, daß die mittlere kinetische Energie der durch Zerstäubung abgetragenen Atome um 1 - 3 Größenordnungen höher liegt als bei thermischer Verdampfung bei Siedetemperatur (R. Berisch [7]).

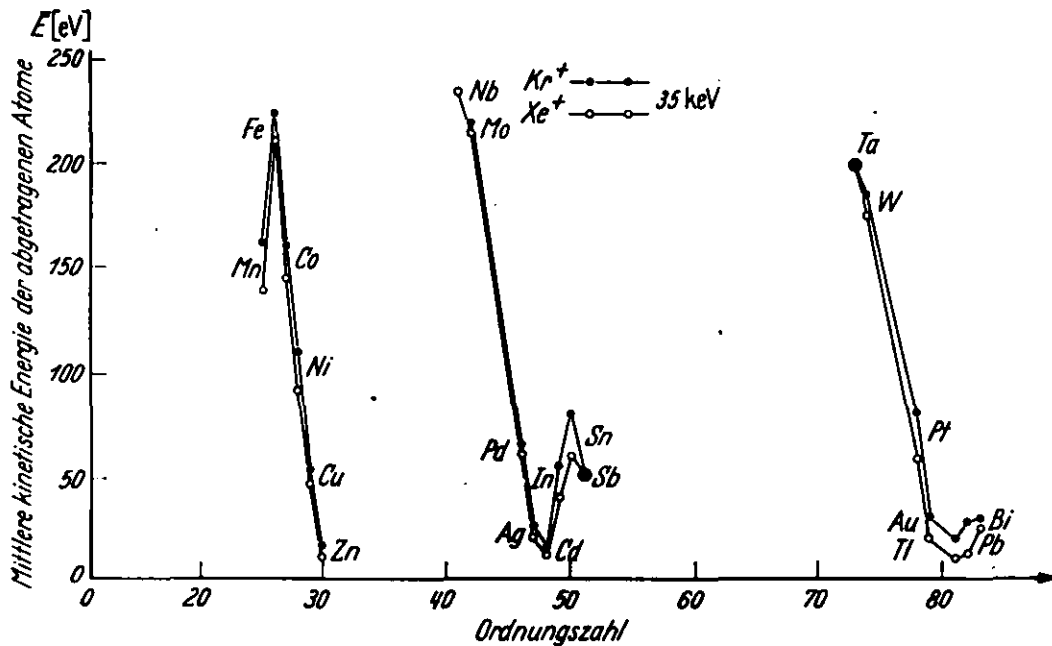


Abb. 12: Mittlere kinetische Energie der abgetragenen Atome bei Zerstäubung verschiedener polykristalliner Metalle mit Kr^+ - und Xe^+ -Ionen von 35 keV in Abhängigkeit von der Ordnungszahl

Die Energieverteilung der Sekundärionen wurde von vielen Autoren untersucht, zuerst von R.F.K. Herzog, W.P. Poschenrieder und F.G. Satkiewicz [17]. Abb. 13 zeigt diese Ergebnisse. Hervorzuheben sind folgende Eigenschaften:

- Alle SI haben ein ausgeprägtes Maximum bei Energien von ca. 10 eV. Die Lage der Maxima ist wenig verschieden für Atom- und Molekülionen.
- Atomionen haben einen größeren hochenergetischen Anteil als Molekülionen.
- Mehrfachgeladene Ionen haben gleiche Energieverteilung wie einfachgeladene Ionen.
- Die hier als SI mit negativer Energie dargestellten Ionen sind im Gasraum vor der Probe gebildet. Sie haben nicht die volle Beschleunigungsspannung durchlaufen.
- Na^+ und andere typische Oberflächenionen haben besonders kleine Anfangsenergien.

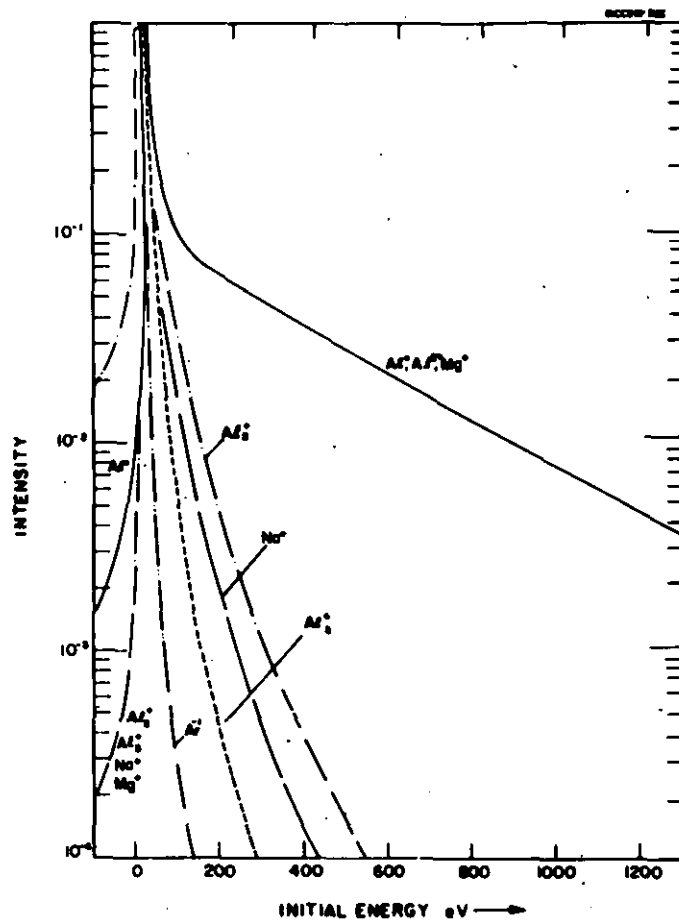
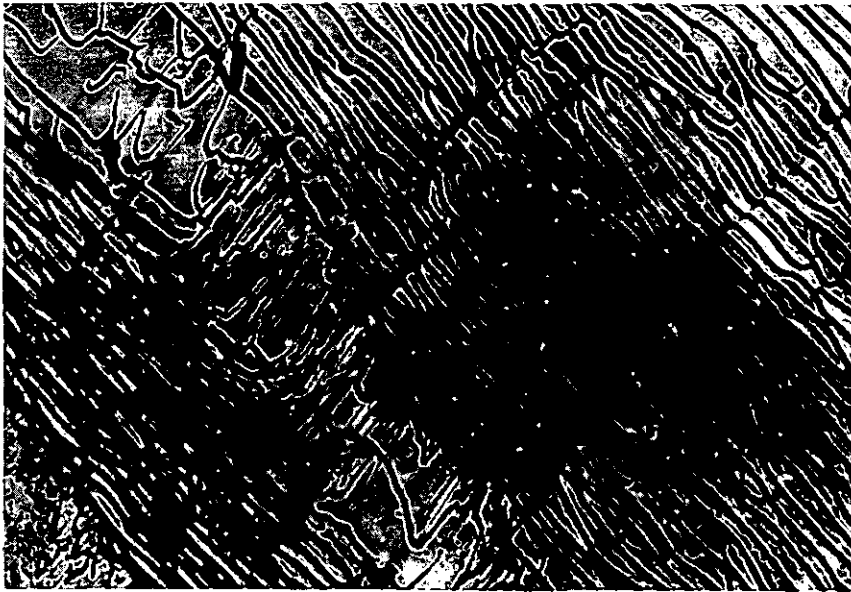


Abb. 13: Energieverteilung der Sekundärionen bei Beschuss von Aluminium mit Ar^+ -Ionen von 10 keV Energie.

Oberflächenveränderung durch Ionenbeschuss

Der Ionenbeschuss bewirkt eine Abtragung der Targetoberfläche. Nicht nur die Zerstäubungsrate ist elementabhängig sondern auch die Oberflächenstruktur.

Die Abb. 14 - 16 zeigen Elektronenmikroskopaufnahmen des Autors von Titan-, Vanadium- und Chrom-Oberflächen, die mit Argonionen beschossen worden waren. Der Beschussstrom betrug $10 \mu\text{A}$, die Stromdichte 1 mA/cm^2 und die Beschusszeit 60 - 100 min. Es handelt sich um polykristallines Targetmaterial.



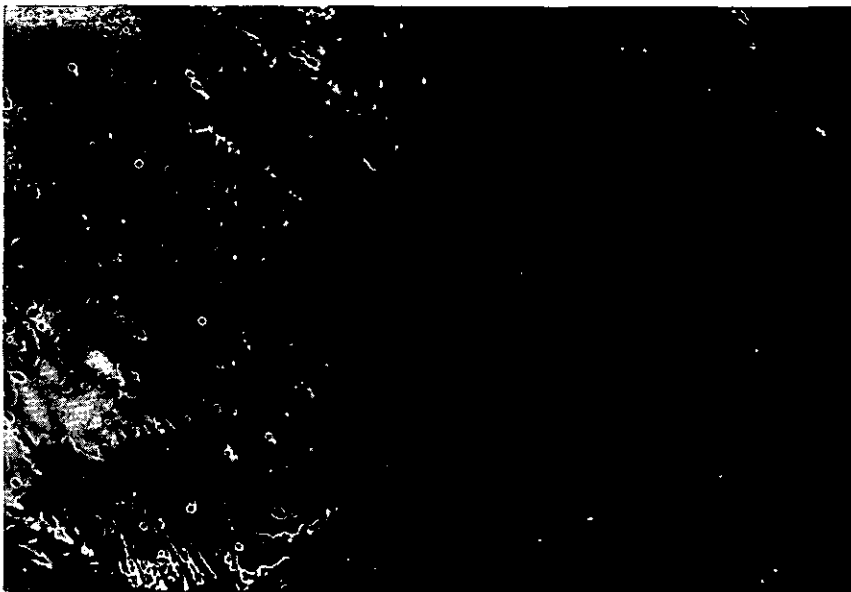
: Titan

V : 14.000 -fach

t : 80 min

Abb. 14: Elektronenmikroskopaufnahme einer polykristallinen Titanoberfläche nach 80 min Ar^+ -Ionenbeschuss von 12 keV Energie

t : 80 min



: Vanadium

V : 14.000 -fach

t : 75 min

Abb. 15: Elektronenmikroskopaufnahme einer polykristallinen Vanadiumoberfläche nach 75 min Ar^+ -Ionenbeschuss von 12 keV Energie



: Chrom

V : 23. 000 -fach

t : 250 min

Abb. 16: Elektronenmikroskopaufnahme einer polykristallinen Chromoberfläche nach 250 min Ar^+ -Ionenbeschuß von 12 keV Energie

Am Ende dieses Abschnittes soll bemerkt werden, daß der Beschuß mit negativen Ionen und mit neutralen Atomen zu qualitativ gleichen Ergebnissen führt, d.h., daß die Größe dieser Effekte in erster Näherung gleich ist.

Zusammenfassung der für SIMS wichtigen Effekte:

1. Pro Beschußion werden größenordnungsmäßig 10 Neutralteilchen emittiert.
2. Die Elementabhängigkeit der Zerstäubungsrate liegt innerhalb eines Bereiches 3 bis 30 Atome/Ion.
3. Die mittlere kinetische Energie der Neutralteilchen liegt zwischen 5 und 250 eV.
4. Die SI-Ausbeute für positive SI beträgt im Mittel 1 %.
5. Die Unterschiede der SI-Ausbeute, hervorgerufen durch die Elementabhängigkeit, liegen innerhalb von drei Größenordnungen.
6. Die mittlere kinetische Energie der SI beträgt etwa 10 eV.
7. Die Halbwertsbreite liegt zwischen 20 - 50 eV.

III. Prinzipielle analytische Anwendungen

R.F.K. Herzog und R.P. Viehboeck [18] haben 1949 zum ersten Mal diese Form der Ionenbildung als Festkörperionenquelle an einem Massenspektrometer angewendet.

In den ersten Jahren danach, in denen die Erzeugung von Ultrahochvakuum noch weitgehend Glücksache war, erschienen Arbeiten mit Meßergebnissen dieser Effekte so voller Widersprüche, daß die Ausnutzung für ein quantitatives Analyseverfahren von vielen Forschern für unmöglich erklärt worden war. Zu ihnen zählte noch in den 50er Jahren Castaing.

In den Jahren 1959 bis 1961 erfolgten die ersten systematischen Untersuchungen der SI-Massenspektren. Hier sind die folgenden Arbeiten zu nennen:

G.M. Batanov [19], H.E. Beske [20], R.C. Bradley [21], R. Castaing und Mitarbeiter [22], Ya.M. Fogel und Mitarbeiter [16], R.E. Honig [9], W.T. Leland und R. Olson [23], V.I. Veksler [24], H.E. Stanton [25].

Zusammenfassende Berichte über die Möglichkeiten dieser Analyse-methode sind erschienen von H.E. Beske [12], R.F.K. Herzog und Mitarbeiter [17], H.W. Werner [26], A. Benninghoven [27], F.G. Ruedenauer [28] und Ya.M. Fogel [29].

Im folgenden werden die Grundforderungen aufgeführt, die an eine Festkörperionenquelle in der analytischen MS zu stellen sind und diese Forderung dann den Eigenschaften der Sekundärionenquelle gegenübergestellt.

Als Grundforderungen gelten:

1. Ionenbildung von jedem Festkörper (Leiter, Isolator)
2. Lieferung von Probeionen genügender Intensität
3. Konstanz des Probenionenstroms
4. Reproduzierbarkeit des Probenionenstroms
5. Kleine Energiebreite der Probenionen
6. Bekannte Ionenausbeute
7. Kleine benötigte Probenmenge

Die Eigenschaften der Sekundärionenquelle

1. Der Anwendungsbereich der SI-Quelle erstreckt sich auf alle Festkörper. Es sind bisher vorwiegend Metalle und Halbleiter mit dieser Quelle analysiert worden. Isolatoren werden durch die positiven Beschüßionen und die emittierten Sekundärelektronen positiv aufgeladen. Um dies zu vermeiden, werden negative Primärionen verwendet oder eine Ladungskompensation durch Elektronen. Im letzten Jahr ist der Beschuß mit Neutralteilchen erfolgreich erprobt worden. Veröffentlichungen darüber liegen noch nicht vor..
2. Zur Nachweisempfindlichkeit gibt es neben älteren Abschätzungen [12,26] eine neuere Arbeit von F.G. Ruedenauer [28]. Danach sind die folgenden Parameter von Bedeutung.
 - a) Die Größe des Primärionenstromes.
Der Sekundärionenstrom ist nach [17] proportional dem Primärionenstrom. Als Primärströme werden Ströme zwischen 10^{-8} und 10^{-3} A verwendet. Da die Abtragsrate ebenfalls vom Primärstrom abhängt, können große Primärströme nur bei Bulkanalysen zugelassen werden.
 - b) Die Elementabhängigkeit der SI-Ausbeute (s. Abb. 7).
 - c) Die Güte der SI-Optik.
Es ist eine Frage der Konstruktion der Ionenquelle, welcher Anteil der gebildeten SI in das MS-System eintritt. (Anpassung von Emittanz und Akzeptanz)
 - d) Die Transmission des verwendeten Massenspektrometers.
Transmission und Massenauflösungsvermögen sind umgekehrt proportional. Sie müssen dem Meßproblem angepaßt werden.
 - e) Die Probenmenge bzw. Probengröße.
Bei Vorhandensein einer großen homogenen Probe kann sowohl der Beschußfleck wie die Meßzeit groß sein.
 - f) Das Detektorsystem des MS.
Prinzipiell können Probenanteile $< \text{ppb}$ ($< 10^{-9}$) gemessen werden. Werner [13,30] hat extrapolierte Nachweisempfindlichkeiten von 0,1 ppb für Titan und 40 ppb für Gold in einer Eisenmatrix angegeben.

3. Konstanz des Probenionenstroms

Die Konstanz des SI-Stroms ist vor allem durch die Eigenschaften des Primärionenstroms gegeben. Da der Primärionenstrom einer Gasionenquelle entnommen wird, ist sowohl seine Größe, die Ionenstromdichte wie auch seine Zusammensetzung in weiten Grenzen experimentell wählbar. Die Schwankungen des Primärionenstroms liegen bei 3 %. Es soll hier noch einmal betont werden, daß mit der SI-Quelle ein kontinuierlicher Proben-Ionenstrom erhalten wird, was die elektrische Ionenstrommessung möglich und die integrierende Fotoplatte überflüssig macht.

4. Die Reproduzierbarkeit der SI-Strommessung bestimmter Probenanteile zueinander beträgt in der Regel 10 %.
5. Die Energiebreite (Halbwertsbreite) der SI ist kleiner 50 eV. Dies ermöglicht den Einsatz von einfachfokussierenden MS. Die Energiebreite bestimmt wesentlich das erreichbare Auflösungsvermögen eines Massenspektrometers.
6. Die SI-Ausbeute ist stark vom Targetelement abhängig. Daher ist es bei der Anwendung der SIMS zu analytischen Zwecken unbedingt erforderlich, die SI-Ausbeuten der interessierenden Elemente zu kennen. Bisher sind sie für etwa 35 Elemente an reinen Targets gemessen worden. Theoretische Berechnungen existieren, sind aber in der Praxis nur als Richtwerte verwendbar.

Neuere Messungen verschiedener Autoren zeigen große Abhängigkeit vom Matrixelement. Dagegen ist die Linearität bei Probenanteilen unter einigen Prozent bei gleichbleibender Matrix gut erfüllt.

Welche analytischen Aufgaben lassen sich mit der SIMS lösen?

Wegen der ständigen flächenhaften Abtragung senkrecht zur ebenen Oberfläche und der gleichzeitigen SI-Emission besteht ein Zusammenhang zwischen der zeitlichen Abhängigkeit des SI-Stromes eines Elementes und der Häufigkeit dieses Elements in einer Schicht im Abstand x von der ursprünglichen Oberfläche.

Bei homogener Verteilung eines Elements ist danach ein konstanter SI-Strom dieses Elementes zu erwarten (Bulk-Analyse).

Häufigkeitsverteilungen als Funktion der Schichttiefe, z.B. Diffusionsprofile sind durch eine zeitliche Abhängigkeit des SI-Stromes zu erfassen. Wegen der Zerklüftung der beschossenen Oberfläche ist eine Tiefenauflösung von etwa 30 Å zu erreichen [26].

Die Geschwindigkeit, mit der sich die Beschußfläche in den Festkörper hineinverschiebt, ist durch die Gleichung

$$\dot{x} = M/\rho \cdot r^0 \cdot I_p / Le \quad (\text{cm/sec})$$

gegeben.

- M ist das Molekulargewicht der Probe (g)
- ρ die Dichte der Probe (g/cm^3)
- r^0 die Zerstäubungsrate (Atom/Ion)
- I_p die Stromdichte des Primärstroms (A/cm^2)
- L die Loschmidtsche Zahl
- e die Elementarladung

Als Beispiel für die Abtragungsgeschwindigkeit für Argonionenbeschuß eines Eisentargets mit einer Ionenstromdichte von 1 mA/cm^2 kann

$$100 \text{ Å/sec} = 1/100 \text{ ,um/sec}$$

angegeben werden. Aus dieser Gleichung ist auch zu ersehen, mit welchen Primärstromdichten zu arbeiten ist, um eine Analyse in einer Monolage - z.B. der Oberfläche eines Festkörpers - durchzuführen.

Überlegungen und Berichte über die Analyse solcher Schichten hat Benninghoven [31] veröffentlicht. In dieser Arbeit wird von einem statischen oder quasistatischen Analysenverfahren gesprochen, weil während einer MS-Analyse nur 1 % der Monoschicht abgetragen wird. Natürlich ist bei der um Größenordnungen kleineren Beschußstromdichte gleichzeitig der SI-Strom im gleichen Maß verkleinert worden. Für dieses Verfahren ist ein MS mit hoher Transmission erforderlich, damit von den wenigen SI wenigstens fast alle dem Nachweis nach der Massentrennung zur Verfügung stehen. Hierfür wird meist ein Quadrupol-MS eingesetzt.

Nach einem Vorschlag von Werner [32] wird diese Analysenmethode

Static Secondary Ion Mass Spectrometry (SSIMS)

genannt, wogegen die oben geschilderte bewußte Abtragung von Probenmaterial, z.B. zur Bestimmung von Konzentrationsprofilen,

Dynamic Secondary Ion Mass Spectrometry (DSIMS)

genannt werden sollte.

Ein weiteres Anwendungsgebiet der Sekundärionen-Massenspektroskopie ist durch die Bestimmung von Ortsverteilungen der Elemente in einer Oberflächenschicht gegeben. Dieses Einsatzgebiet ist identisch dem der Elektronenmikrosonde (EMS). Die Aussagefähigkeit ist aber in wesentlichen Punkten unterschiedlich.

Die Informationstiefe der EMS beträgt ca. 1.000 Atomlagen, die der SIMS ca. 1 Atomlage.

Die Nachweismöglichkeit ist bei der SIMS für alle Elemente und auch für Isotope gegeben.

Die Nachweisempfindlichkeit ist für die SIMS wesentlich größer.

Die quantitative Analyse mit der EMS ist mit hoher Genauigkeit (1-2 %) möglich. Quantitative Analysen mit der SIMS sind bisher nur in wenigen Fällen und dann mit höheren Unsicherheiten durchgeführt worden. Eine ausführliche Gegenüberstellung der beiden Verfahren wird von Gaukler [33] gegeben.

Für die Ortsanalyse mit Hilfe der SIMS gibt es zwei unterschiedliche Gerätetypen. Der eine ist die

Secondary Ion Microprobe Mass Spectrometry (SIMMS)

Bei diesem Verfahren ist das Massenspektrometer auf eine feste Masse eingestellt. Der Primärionenstrahl mit einem Durchmesser von ca. 1 μm rastert zeilenweise eine Fläche von $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ ab. Werden Sekundärionen der eingestellten Masse auf dieser abgerasterten Fläche gebildet, so wird die örtliche Verteilung auf einem Leuchtschirm oder einer Fotoplatte angezeigt. Die Geräteentwicklung geht auf Liebl [34,35] zurück. Anwendungen damit werden vor allem von Andersen [36,37] beschrieben. Ein Gerät dieses Typs wird von der Firma Applied Research Laboratories (ARL) hergestellt.

Der zweite Gerätetyp ist die

Secondary Ion Imaging Mass Spectrometry (SIIMS)

Bei diesem Verfahren wird eine größere Fläche - ca. 300 μm im Durchmesser - mit Primärionen beschossen. Das Massenspektrometer ist ebenfalls auf eine bestimmte Masse eingestellt. Die Emissionsorte dieses Elements werden wie in einem Ionenmikroskop abgebildet. Die Geräteentwicklung dieses Typs ist auf Castaing und Slodzian [38] zurückzuführen. Ein Gerät dieses Typs wird von der Firma Cameca hergestellt.

Zusammenfassung

Die SIMS ist geeignet, die elementare Zusammensetzung eines Festkörpers und seiner Oberfläche zu bestimmen. Die Nachweisempfindlichkeit hängt vor allem vom zulässigen Primärstrom ab. Bei Bulk-Analysen wird für viele Elemente 1 ppb erreicht, für Oberflächenanalysen in einer Monoschicht ca. 1 ppm.

Die Ortsverteilung von Elementen läßt sich mit einer Querauflösung von 1 μm durchführen. Beschränkungen für bestimmte Elemente existieren nicht.

Zur Zeit können absolute Konzentrationen nicht ohne vorherige Eichung des Instruments gemessen werden. Fortschritte in der Theorie der Sekundärionenausbeute sind zu erwarten.

Beim gegenwärtigen Entwicklungsstand der SIMS war es nach Fogel [29] z.B. möglich, Untersuchungen der folgenden Prozesse durchzuführen:

- a) Adsorption von Gasen an Metalloberflächen,
- b) heterogene katalytische chemische Reaktionen,
- c) Gaskorrosion an Metallen,
- d) elektrochemische Korrosion an Metallen,
- e) Adhäsion kaltgeschweißter Metalle,
- f) Oberflächen- und Bulkdifffusion,
- g) Zustände von Dünnschichten,
- h) Kontrolle von Metallreinigungsverfahren wie Zonenziehen,
- i) Ionenimplantation,
- j) Phasenübergänge in Legierungen.

Dieser Bericht mit der sicher unvollständigen Aufzählung bereits bearbeiteter Probleme soll nicht abgeschlossen werden, ohne noch einmal darauf hinzuweisen, daß die SIMS als Analysenverfahren noch ein sehr junges Verfahren ist. Es arbeiten in der Welt nur etwa 10 - 15 Arbeitsgruppen auf diesem Gebiet. Mit dem Einsatz kommerzieller Geräte verlagert sich das Schwergewicht dieser Methode zunehmend auf die Anwender. Damit werden in der Zukunft weitere Einsatzgebiete erschlossen werden.

Literaturangaben

1. J. Kistemaker, D. Onderdelinden, F.W. Saris und W.F. v.d. Weg, Proc. of the 4. Intern. Vacuum Congress 1968, S. 164
2. W.F. v.d. Weg, D.J. Bierman, Physica 44, 171 (1969)
3. A. Benninghoven, Z. Phys. 220, 159 (1969)
4. J. Schroer, T.N. Rhodin and R.C. Bradleyt, zur Veröffentlichung eingereicht, Surface Sci, 34, (1973)
5. C.A. Anderson, I.R. Hinthorne, Vortrag zur Intern. Conf. Ion-Surface Interaction Sputtering and related Phenomena, Garching, Sept. 25.-28. 1972
6. A. Benninghoven, Phys. Let. 32 A, 427 (1970)
7. R. Behrisch, Ergebnisse der Exakten Naturwissenschaften Bd. 35, 295 (1964)
8. R.V. Stuart und G.K. Wehner, J. Appl. Phys. 33, 2345 (1962)
9. R.E. Honig, Modern analytical techniques for metals and Alloys Pt. 2 aus der Reihe Techniques of metals research Vol. 3 Ed. R.F. Bunshah, New York, N.Y. Interscience Publ. 1970
10. C.A. Andersen, Int. J. Mass Spectr. and Ion Phys. 2, 61 (1969)
11. H.E. Beske, Z. Naturforschg. 19a, 1627 (1964)
12. H.E. Beske, Z. Naturforschg. 22a, 459 (1967)
13. H.W. Werner und H.A.M. de Grefte, Vortrag zum Deutsch-Niederländischen Vakuumsymposium, Aachen, 13. und 14. April 1967
14. Z. Jurela, Atomic collision phenomena in solids. Eds. D.W. Palmer, M.W. Thomson Proceedingd of a international Conference, Brighton 7.-12. Sept. 1969. Amsterdam North-Holland Publ. 1970
15. R.C. Bradley und R. Ruedl, J. Appl. Phys. 33, 880 (1962)
16. Ja.M. Fogel, R.P. Slabospitskii und J.M. Karnaukhor, Sov. Phys. Techn. Phys. 5, 777 (1961)
17. R.F.K. Herzog, W.P. Poschenrieder und F.G. Satkiewicz, NASA CR-683 (1967)
18. R.F.K. Herzog und R.P. Viehboeck, Phys. Rev. 76, 855 (1949)

19. G.M. Batanov, Sov. Phys. Sol. State 3, 471 (1961)
20. H.E. Beske, Z. Angew. Phys. 14, 30 (1961)
21. R.C. Bradley, J. Appl. Phys. 30, 1 (1959)
22. R. Castaing, B. Jouffrey und G. Slodzian, Compt. Rend. 251, 1010 (1960)
23. W.T. Leland und R. Olson, LA-2344 (1960)
24. V.I. Veksler, Sov. Phys. JEPT 11, 235 (1960)
25. H.E. Stanton, J. Appl. Phys. 31, 678 (1960)
26. H.W. Werner, Society for Appl. Spectroscopy, 7. National Meeting 13.-17.5.1968 Chicago
27. A. Benninghoven, S. Storp, Z. Angew. Phys. 31, 31 (1970)
28. F.G. Ruedenauer, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 6, 309 (1971)
29. Ya.M. Fogel, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 9, 109 (1972)
30. H.W. Werner und H.A.M. de Grefte, Vakuum Technik, 17, 37 (1967)
31. A. Benninghoven, Z. Phys., 230, 403 (1970)
32. H.W. Werner, zur Veröffentlichung eingereicht, Vacuum
33. K.H. Gaukler, folgende Arbeit in diesem Konferenzbericht
34. H. Liebl, J. Appl. Phys., 38, 5277 (1967)
35. H. Liebl, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 6, 401 (1971)
36. C.A. Andersen, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 2, 61 (1969)
37. C.A. Andersen, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 3, 413 (1970)
38. R. Castaing und G. Slodzian, J. de Microscopie, 1, 395 (1962)

Apparative Grundlagen und Anwendungen der abbildenden Sekundärionen- Massenspektrometer

K. H. Gaukler

Institut für Angewandte Physik der Universität Tübingen

Abstract

Methods of secondary ion microanalysis (secondary ion emission microscopy and secondary ion scanning microscopy) are described. A comparison with electron probe microanalysis shows some specific advantages of the secondary ion microanalysis.

Bei nichtabbildenden Sekundärionen-Massenspektrometern (Abb. 1) liefert das Massenspektrum eine Information über einen Objektbereich, der durch die Größe des Primärionenflecks bzw. die Sekundärionenoptik bestimmt ist. Es ist naheliegend, Möglichkeiten zur Sichtbarmachung der Verteilung der einzelnen Komponenten zu suchen. Die beiden derzeit wesentlichsten Methoden^{1, 2} sind das Rastermikroskop und das Emissionsmikroskop.

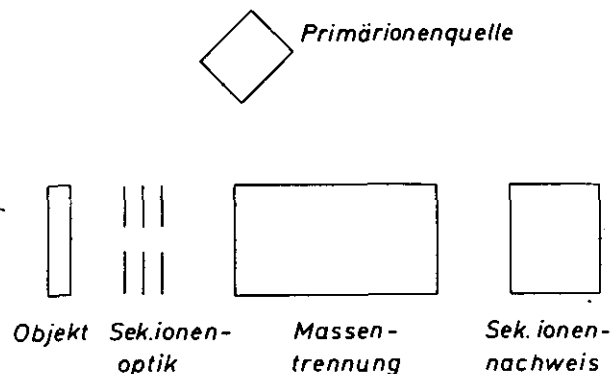


Abb. 1: Schematischer Aufbau eines Sekundärionenmassenspektrometers

I. Abbildende Massenspektrometer

Das Sekundärionen-Rastermikroskop (Ionenmikrosonde)

(Eine ausführliche Darstellung über den gegenwärtigen Stand der Ionenmikrosonden siehe ³).

Beim Sekundärionen-Rastermikroskop (Abb. 2b) wird der Primärionenstrahl mit einer Primärionenoptik PO auf einen kleinen Objektbereich A fokussiert ⁴ und die emittierten Sekundärionen werden mittels eines Massenspektrometers (SF) analysiert. Eine Abbildung erfolgt wie beim Elek-

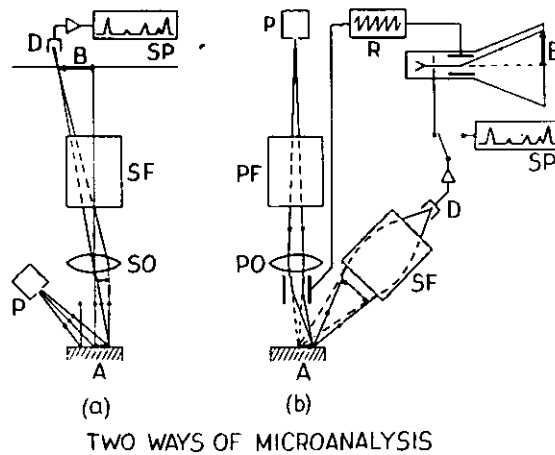


Abb. 2: Wirkungsweise des Sekundärionenemissionsmikroskops (a) und des Sekundärionenrastermikroskops (b) ³

- A Objekt
- P Primärionenquelle
- PF Massenspektrometer für Primärionen
- PO Verkleinerungsoptik für Primärionenstrahl
- SF Massenspektrometer für Sekundärionen
- SO Abbildungsoptik für Sekundärionen
- D Detektor
- B Bild von A
- R Ablenkspannung für Rasterbild

tronen-Rastermikroskop oder der Elektronenstrahlmikrosonde durch Rastern des Primärionenstrahls über die Objektoberfläche. Im Massenspektrometer wird dabei die Masse eingestellt, deren Verteilung sicht-

bar gemacht werden soll. Es besteht somit eine Ähnlichkeit im Aufbau von Ionenmikrosonden und Elektronenstrahlmikrosonden: an Stelle des Elektronenstrahls tritt bei der Ionenmikrosonde der Primärionenstrahl, an Stelle des Röntgenspektrometers das Massenspektrometer.

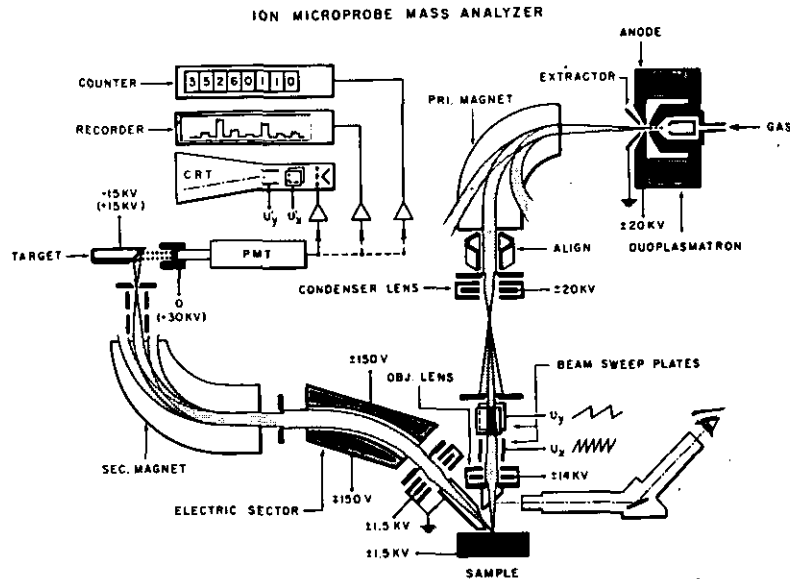


Abb. 3: Aufbau der Ionenmikrosonde IMMA (ARL)⁴⁷

Einzelheiten des Aufbaus sollen am Beispiel des ersten kommerziellen Sekundärionen-Rastermikroskops IMMA (Ion Microprobe Mass Analyser) der Firma ARL^{5 - 7} erläutert werden (Abb. 3): Als Primärionenquelle dient ein Duoplasmatron mit Hohlkathode mit einer Beschleunigungsspannung bis 22 kV. Mit einem einfachen Massenspektrometer wird aus dem Primärionenstrahl die gewünschte Primärionenart ausgewählt. Dadurch werden Verunreinigungen aus dem Duoplasmatron, die bei einer Spurenanalyse stören, oder Reste reaktiver Gase, die auf der Objektoberfläche unerwünschte chemische Reaktionen verursachen können, beseitigt.

Außerdem lassen sich so Untersuchungen mit definierten Primärionenisotopen durchführen.

Der Durchmesser des Überkreuzungspunktes des Duoplasmatrons beträgt etwa 50 μm . Er wird mit zwei elektrostatischen Einzellinsen verkleinert auf die Objektoberfläche abgebildet. Bei einem Sondendurchmesser von 2 μm wird bei diesem Gerät ein Sondenstrom von 1×10^{-9} A erreicht.

Aus der Konstanz des Richtstrahlwerts R und bei Berücksichtigung des Öffnungsfehlers $C_{\text{ö}}$ der Verkleinerungslinse ergibt sich bei einem Sonden-durchmesser d für den Sondenstrom

$$I \sim R \cdot \frac{d^{8/3}}{C_{\text{ö}}^{2/3}}$$

Dieser Wert ist bei der Ionenmikrosonde um 3 - 4 Größenordnungen kleiner als bei Elektronensonden. Dies ergibt sich im wesentlichen aus dem kleineren Richtstrahlwert des Duoplasmatrons ($R = 100 \text{ A/cm}^2 \cdot \text{sterad}$ bei 10 kV) gegenüber den Elektronenstrahlerzeugungssystemen, sowie dem größeren Öffnungsfehler der elektrostatischen Einzellinsen gegenüber magnetischen Linsen.

Die laterale Auflösung der Abbildung im Sekundärionenrastermikroskop ist durch die Primärfleckgröße bestimmt. Die Verbreiterung des Flecks durch die Streuung im Festkörper wird sich erst bei Primärfleckgrößen von einigen 100 \AA auf die Auflösung auswirken, d.h. zum gegenwärtigen Zeitpunkt ist eine Steigerung der Bildauflösung durch Verringerung des Primärfleckdurchmessers zu erreichen. Die besten bisher erreichten Werte liegen bei $0,2 \mu\text{m}$ ⁸. Beim IMMA-Gerät liegt die Bildauflösung bei $1 - 2 \mu\text{m}$, der abgebildete Objektbereich erstreckt sich bis $300 \times 300 \mu\text{m}^2$.

Das doppelfokussierende stigmatische Massenspektrometer besteht aus einem Kugelkondensator (45° -Umlenkung) und einem konischen Magnetfeld (90° -Umlenkung). Im Detektor lösen die Ionen an einem Prallblech Elektronen aus, die mittels Scintillator und Photomultiplier nachgewiesen werden. Das Gerät bietet verschiedene Registriermöglichkeiten: Punktanalyse von Objektbereichen von $2 - 500 \mu\text{m}$ Durchmesser; line-scan; Verteilungsbilder und Probenstrombilder. Abb. 4 zeigt die Abbildung eines $1/200 \text{ inch}$ Cu-Netzes und eines darunterliegenden engmaschigeren Ag-Netzes.

Das Vakuum von einigen 10^{-7} Torr wird durch Kryosorptionspumpen und Ionenpumpen erzeugt.

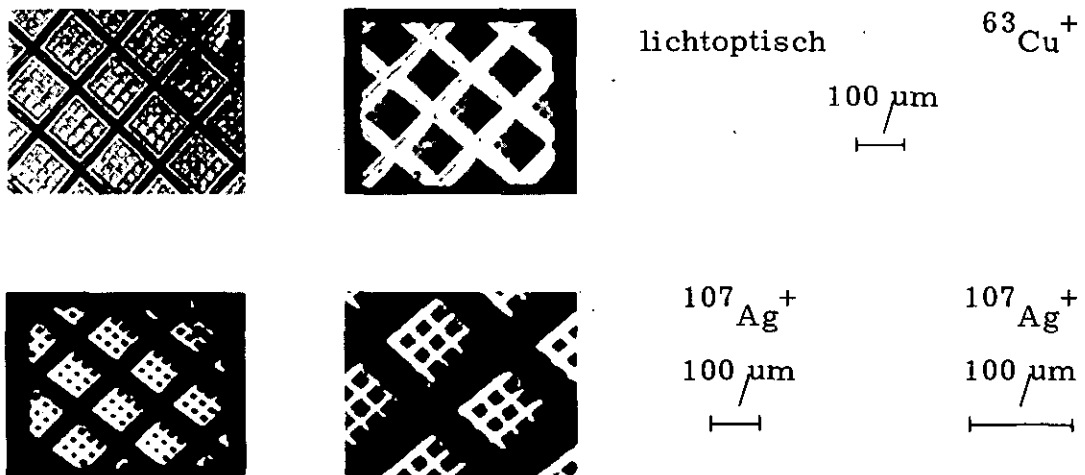


Abb. 4: IMMA-Abbildung eines Testobjekts (Cu-Ag-Netze) ³

Entsprechend der raschen Entwicklung der Sekundärionen-Massenspektrometrie in den letzten Jahren sind auch in der Sekundärionen-Rastermikroskopie weitere kommerzielle Geräte zu erwarten. So liegen von H. Liebl inzwischen zwei weitere Sekundärionen-Rastermikroskope vor: UMPA (Universal Microprobe Mass Analyser) und COALA (Combined Objective and Anode Lens Apparatus).

Von einer Reihe von Neuerungen bei UMPA ^{3, 9} gegenüber IMMA seien hier nur genannt: das Vakuum im Gerät liegt im UHV-Bereich, so daß Oberflächen ohne Störung durch das Restgas analysiert werden können; das Objekt kann außer mit einer Ionensonde auch mit einer Elektronensonde untersucht werden, so daß das Gerät auch als Elektronenrastermikroskop sowie zur Untersuchung von Ionendesorption mittels Elektronenbeschuß benutzt werden kann.

Bei COALA ³ dient das elektrische Feld der Objektivlinse nicht nur als Verkleinerungslinse für den Primärionenstrahl, sondern auch als Beschleunigungsfeld für die Sekundärionen, so daß eine Verringerung des Arbeitsabstands möglich ist.

Die Firmen Hitachi ¹⁰ und AEI haben für ihre Massenspektrometer mit Funkenionenquelle eine Primärionen-sonde mit Rasterzusatz entwickelt, so daß mit diesen Geräten ebenfalls Sekundärionenrastermikroskopie möglich ist.

Das Sekundärionen-Emissionsmikroskop^{11, 12}

Die Wirkungsweise des Sekundärionen-Emissionsmikroskops ergibt sich aus Abb. 2a. Der ganze Objektbereich A, der abgebildet werden soll, wird durch den Primärionenstrahl "ausgeleuchtet". Die entstehenden Sekundärionen werden durch eine Immersionslinse SO abgebildet. Ein Massenspektrometer SF trennt die Sekundärionenbilder entsprechend ihrem Massenladungsverhältnis. Der wesentliche Teil jedes Emissionsmikroskops ist die Immersionslinse. Ausführungsformen von elektrostatischen Immersionslinsen zeigt Abb. 5. Die Linse besteht aus dem

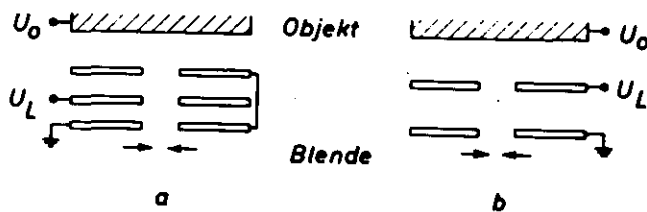


Abb. 5: Elektrostatische Immersionslinsen

Objekt, das auf Hochspannung U_0 liegt und einer Reihe rotationssymmetrischer Elektroden, die teilweise ebenfalls auf Hochspannung U_L liegen. Die Bildauflösung ohne Benützung einer Blende beträgt¹³

$$\delta = 1,2 \frac{\mathcal{E}}{F}$$

wobei \mathcal{E} die Anfangsenergie der Sekundärionen und F die elektrische Feldstärke an der Objektoberfläche ist. Bei der Ausführung nach Abb. 5a lassen sich größere Feldstärken erzielen als im Falle 5b. Eine Aperturblende in der hinteren Brennebene der Immersionslinse bewirkt eine Monochromatisierung der Energieverteilung der Sekundärionen und damit eine wesentliche Verbesserung der Bildauflösung. Wenn sich die Energieverteilung der Sekundärionen durch eine Maxwell-Verteilung beschreiben läßt und ferner die Richtungsverteilung einer \cos -Verteilung gehorcht, ergibt sich für die Bildauflösung mit Blende¹⁴

$$\delta = k \cdot d \cdot \frac{r}{f} \cdot \sqrt{\frac{\mathcal{E}_w}{e U}}$$

mit r = Blendenradius

f = Brennweite der Immersionslinse

\mathcal{E}_w = wahrscheinlichste Energie der Maxwell-Verteilung

U = Beschleunigungsspannung der Sekundärionen

d = Abstand Objekt - erste Elektrode

k = Zahlenfaktor ($\approx 0,9$)

Die ersten Untersuchungen über emissionsmikroskopische Abbildungen mit Sekundärionen wurden von R. Castaing und G. Slodzian^{15, 16, 17} durchgeführt, nachdem früher bereits R. Bernard¹⁸ Oberflächen mittels Ionen aus Adsorptionsschichten abgebildet hatte. Eine Weiterentwicklung der Anordnung von Castaing - Slodzian durch die Firma CAMECA führte zum ersten kommerziellen Sekundärionen-Emissionsmikroskop IMS 300¹⁹, dessen schematischen Aufbau Abb. 6 zeigt.

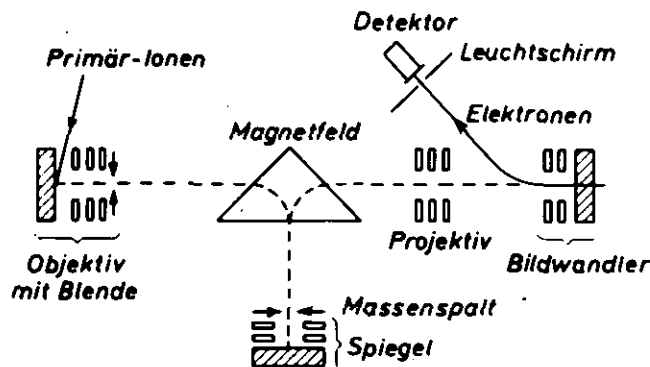


Abb. 6: Schema des Sekundärionenemissionsmikroskops IMS 300 (CAMECA)

Als Primärionenquelle wird ein Duoplasmatron²⁰ verwendet. Es kann ein Objektbereich von 25 - 400 μm -Durchmesser ausgeleuchtet werden. Die maximale Primärionenstromdichte am Objekt beträgt etwa 10 mA/cm^2 . Das Massenspektrometer ist ein homogenes Magnetfeld, das so dimensioniert ist, daß bei der Massentrennung das durch das Objektiv erzeugte Sekundärionenbild erhalten bleibt. Mit Hilfe des Massenspalts wird die

gewünschte Masse ausgewählt. Eine elektrostatische Immersionslinse wird als elektronenoptischer Spiegel verwendet. Dabei liegt die Spiegelkathode auf nahezu gleichem Potential wie das Objekt, so daß sich davor ein elektrisches Gegenfeld aufbaut, in dem die Sekundärionen abgebremst werden. Die Potentialdifferenz zwischen Objekt und Spiegelkathode wird so gewählt, daß die Ionen mit größerer Anfangsenergie die Spiegelkathode erreichen und eliminiert werden. Ionen mit geringerer Anfangsenergie werden im Gegenfeld reflektiert, durchlaufen ein zweites Mal das Magnetfeld und bilden am Ausgang des Magnetfeldes das gewünschte Verteilungsbild. Der Spiegel wirkt somit als Energiefilter (Tiefpaß). Man kann durch Verkleinern der Energiehalbwertsbreite ΔU den chromatischen Fehler des Massenspektrometers verringern und damit die Massenauflösung $M/\Delta M$ verbessern. Im oberen Teil der Abb. 7 beträgt die

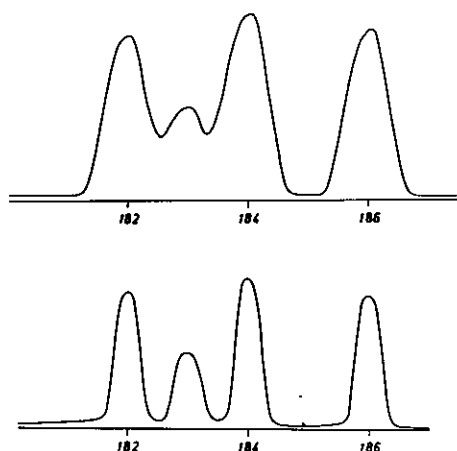


Abb. 7: Einfluß des elektrostatischen Spiegels auf die Massenauflösung im IMS 300

Potentialdifferenz Objekt - Spiegelkathode 20 eV, im unteren Teil etwa 3 eV. Die Massenauflösung (10 % Taldefinition) erhöht sich dabei von 150 auf 250. Bei weiterer Verringerung der Potentialdifferenz wird eine Auflösung von 350 erreicht¹⁹. Durch Verkleinern des Massenspalts läßt sich eine Massenauflösung von 1000 erzielen. Die Spiegelanordnung wirkt sich außerdem noch vorteilhaft aus, da beim zweimaligen Durchgang der Ionen durch das Magnetfeld Bildfehler des Magnetfeldes teilweise kompensiert werden. Das Gesamtsystem Magnetfeld + Spiegel ist stigmatisch.

Das Ionenbild wird mittels eines elektrostatischen Bildwandlers²¹ in ein Elektronenbild umgewandelt, das mit einem Permanentmagnet aus der optischen Achse auf einen Leuchtschirm gelenkt wird. Die Anwendung eines Bildwandlers empfiehlt sich, da Scintillations-Leuchtschirme und Photoplaten für Elektronen empfindlicher sind als für Ionen. Das Gerät enthält somit drei elektrostatische Immersionssysteme, wobei das Objektiv entsprechend Abb. 5a, der Spiegel und der Bildwandler nach 5b ausgeführt sind.

Die Vergrößerung des Endbildes läßt sich durch ein Projektiv variieren. Das Endbild kann auf Kleinbildfilm aufgenommen werden, oder es wird mittels Scintillator und Photomultiplier ein beliebiger Ausschnitt des Massenspektrums registriert. Die Bildauflösung liegt bei Verwendung einer 200 μm -Blende im Objektiv etwas unter 1 μm ². Bei Anwendung kleinerer Blenden ist eine Verbesserung der Auflösung zu erwarten, jedoch verringert sich dabei entsprechend die Bildhelligkeit. Mit einer anderen experimentellen Anordnung²² wurde bei einem Ionenemissionsmikroskop mit Sekundärionen aus Adsorptionsschichten mit einer 20 μm -Blende bereits eine Auflösung von 2000 Å erreicht. Das Vakuum im IMS 300 beträgt einige 10^{-7} Torr (Öldiffusionspumpen).

Im folgenden sind einige Ergebnisse von Untersuchungen am Sekundärionen-Emissionsmikroskop IMS 300 aufgeführt:

In Abb. 8 ist der registrierte Elektronenstrom für verschiedene Elemente bei Beschuß mit Argonionen aufgetragen²³. Der Elektronenstrom ergibt sich zu

$$I_{el} = j_P \cdot F \cdot S^{\dagger}(X, c) \cdot f \cdot \gamma \cdot c(X) \quad *$$

Formel 1

* Um im vorliegenden Tagungsband für alle Beiträge zur Sekundärionenemission einheitliche Bezeichnungen zu haben, wurden hier gegenüber früheren Arbeiten^{23, 33} teilweise andere Buchstaben für die einzelnen physikalischen Größen verwendet.

- $c(X)$ = Atom-Konzentration des gemessenen Isotops X
 j_P = Primärionenstromdichte
 F = Objektbereich, dessen Emission registriert wird
 S^\pm = Koeffizient der Sekundärionenausbeute = Zahl der Sekundärionen X pro Primärion. S^\pm hängt ab von der Targetzusammensetzung (starker Einfluß der chemischen Bindung), sowie der Art, Energie und Einfallswinkel der Primärionen. An der Targetoberfläche adsorbierte Restgase wirken sich ebenfalls auf die Sekundärionenausbeute²⁴ aus.
 f = Transmission des Geräts = Zahl der auf der Bildwandlerkathode eintreffenden Sekundärionen X / Zahl der vom Objektbereich F emittierten Sekundärionen X. Die Transmission hängt von der Anfangsenergie der Sekundärionen ab und läßt sich durch verschiedene Wahl der Aperturblenden und des Massenspalts variieren. Dabei gilt, daß eine Erhöhung der Transmission durch Vergrößern der Spalten oder Blenden eine Verringerung der Bildauflösung bzw. Massenauflösung bewirkt, so daß je nach Aufgabenstellung ein Kompromiß zwischen Auflösung und Intensität (Nachweisempfindlichkeit) geschlossen werden muß.
 γ = Elektronenausbeute der Bildwandlerkathode, die von Art und Energie der auslösenden Sekundärionen, sowie vom Material der Bildwandlerkathode abhängt.

Die Intensitäten I_{el} nach Abb. 8 und damit die Nachweisempfindlichkeit variieren für die verschiedenen Elemente um mehrere Größenordnungen. Diese großen Unterschiede für I_{el} sind im wesentlichen durch S^+ bedingt^{25 - 27}. Werden statt Argon andere Primärionen z. B. Sauerstoff verwendet, zeigen sich ebenfalls Unterschiede in der Sekundärionenemission um mehrere Größenordnungen^{6, 26 - 28}. Während der Messungen für Abb. 8 wurde das Emissionsverhalten der Objekte auf dem Endbild-Leuchtschirm kontrolliert. Dies ist notwendig, da auf den Oberflächen oft Staub oder Präparationsrückstände vorhanden sind, die die

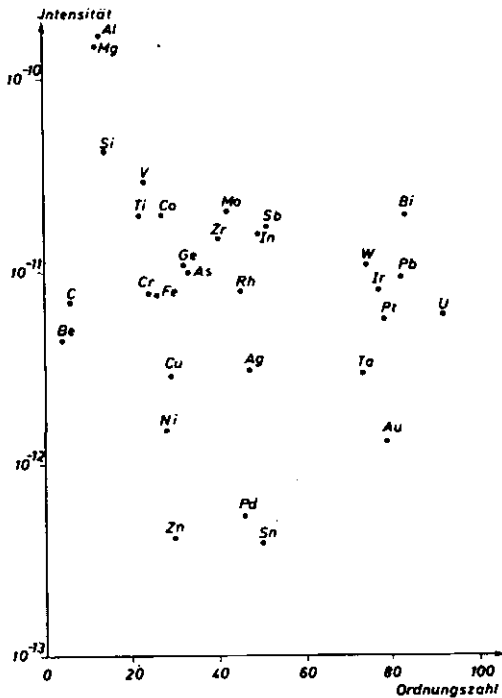


Abb. 8: Intensität I_{el} einiger Elemente bei positiver Sekundärionenemission (korrigiert auf Isotopenhäufigkeit) ²³
Primärionen: Argon; 9 keV

Emission von Sekundärionen stark erhöhen. Erst nachdem diese hell emittierenden Rückstände zerstäubt sind, können Messungen durchgeführt werden. Außerdem sind die Objektstellen geeignet auszuwählen, da die Emission von der kristallographischen Orientierung der einzelnen Körner abhängt (Abb. 9). In dem registrierten Objektbereich (bei Abb. 8 0,1 mm Durchmesser) müssen möglichst viele Körner verschiedener Orientierung erfaßt werden, so daß der Meßwert einen für das betreffende Objekt charakteristischen Mittelwert darstellt.

In Abb. 9 ist die verschiedene Sekundärionen-Emission der einzelnen Körner deutlich zu erkennen. Es handelt sich um eine Reinst-Aluminium-Oberfläche bei Argonbeschuß. Die Emission hängt noch vom Einfallswinkel der Primärionen ab, wie ein Vergleich von Abb. 9a und b zeigt, da sich bei Änderung der Primärionenenergie infolge der Ablenkung der Primärionen im elektrischen Feld vor dem Objekt der Einfallswinkel ändert. Bei diesem Objekt ergaben sich Emissionsunterschiede der einzelnen Körner bis zum Faktor 10.

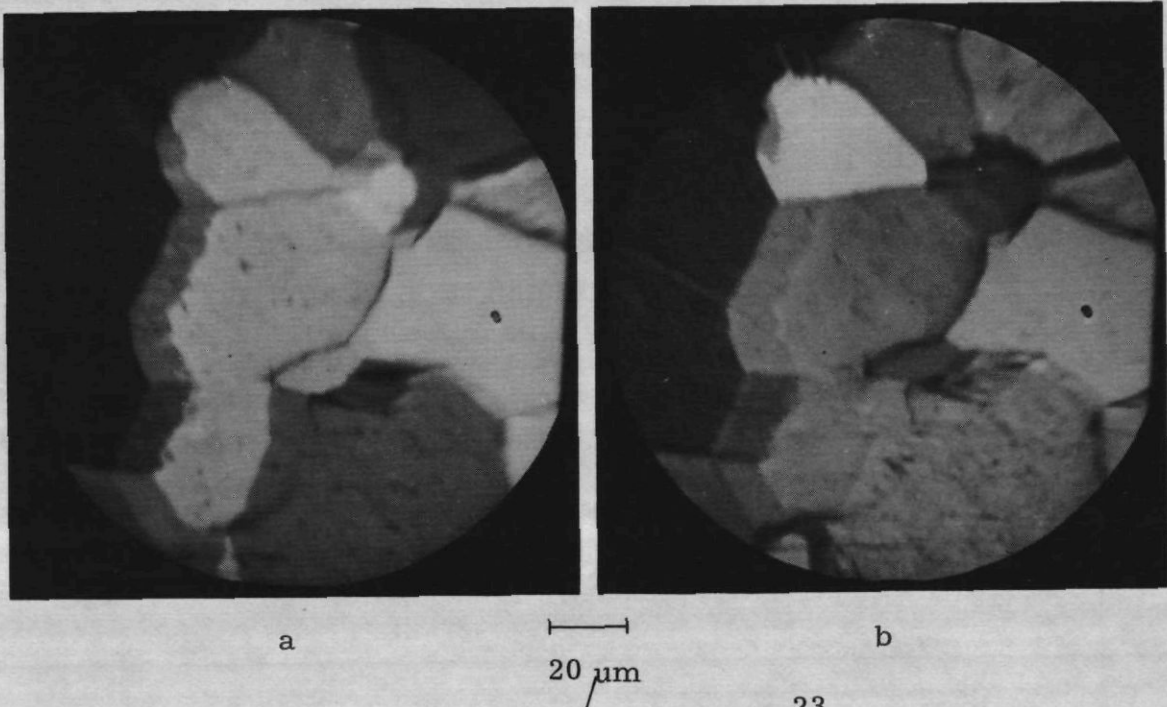


Abb. 9: Polykristalline Aluminiumoberfläche²³
 Primärionen: Argon; 6 keV (a) und 7 keV (b)
 Sekundärionen: $^{27}\text{Al}^+$

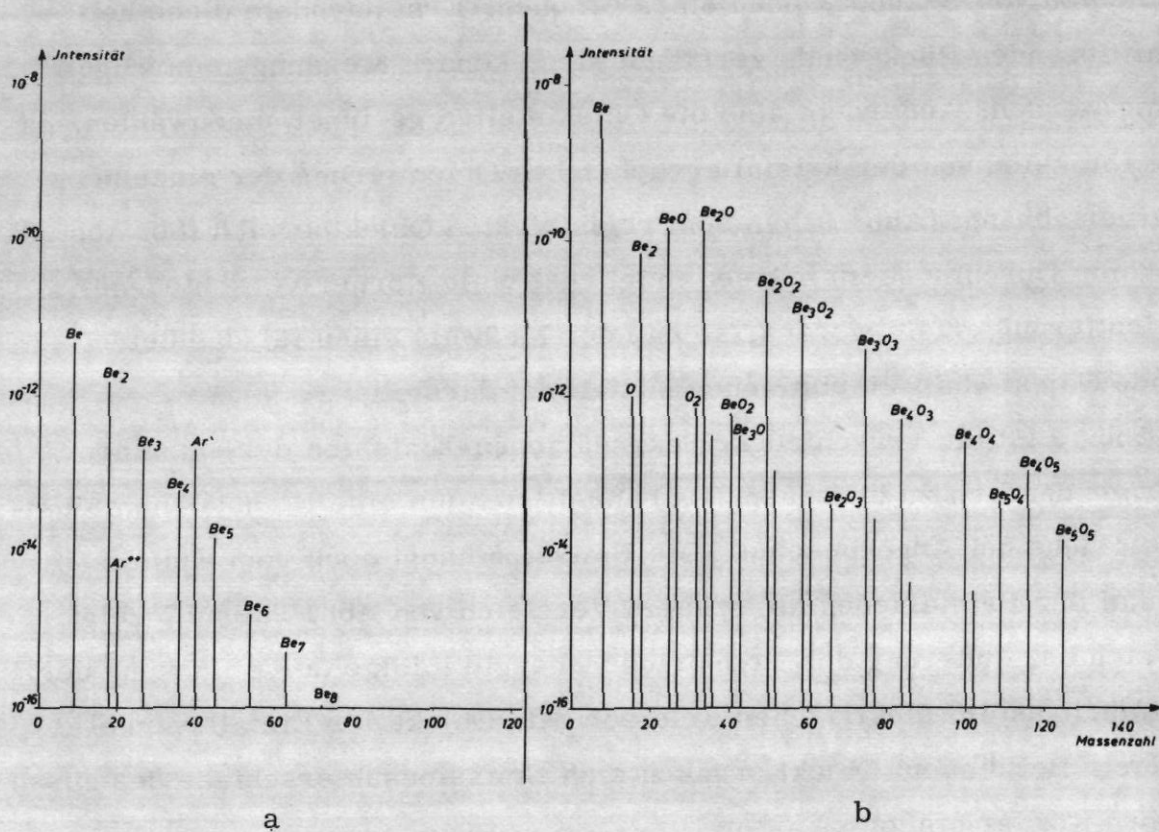


Abb. 10: Positive Sekundärionenspektren von Beryllium²³
 Primärionen: Argon (a) und Sauerstoff (b)

Eine Steigerung der Sekundärionen-Intensität ist in manchen Fällen durch Wahl geeigneter Primärionen möglich. Der günstigste Fall liegt vor, wenn alle zerstäubten Objektpartikel ionisiert sind, d.h. der Ionisierungsgrad $\alpha = 1$ ist. Ein hoher Ionisierungsgrad wird für viele Elemente durch Verwendung reaktiver Primärionen (z.B. Sauerstoff oder Halogene) erreicht. So steigt bei Aluminium bei Sauerstoff- statt Argon-Primärionen die Sekundärionen-Emission bei gleicher Zerstäubungsrate um 2 Größenordnungen. Eine entsprechend große Steigerung der Sekundärionen-Ausbeute ergibt sich auch bei Beryllium. Wie aus Abb. 10 ersichtlich, steigt die Intensität der $^9\text{Be}^+$ -Linie um fast 3 Größenordnungen. Ein Vergleich von Abb. 10a und b zeigt jedoch auch den Nachteil der Sauerstoffprimärionen: Während bei Argon (Abb. 10a) nur die Molekülionen Be_n^+ auftreten, ist das Spektrum bei Sauerstoff (Abb. 10b) durch das Auftreten der Molekülionen Be_nO_m^+ viel linienreicher, was eine qualitative Analyse der Probe erschwert. Diese Bildung von Molekülionen ist für die Sekundärionenemission typisch, wobei teilweise sehr große Clusterionen auftreten können²⁹. Eine Möglichkeit, diese Molekülionen zu reduzieren, ergibt sich aus ihrer Energieverteilung, die nach höheren Energien schneller abfällt als bei Atomionen. Verwendet man daher im Massenspektrum nur Sekundärionen hoher Anfangsenergie, so wird der Anteil an Molekülionen im Spektrum stark vermindert²⁹. Bei doppelfokussierenden Massenspektrometern läßt sich dies durch entsprechende Position des Energiespalts bewerkstelligen; beim Sekundärionen-Emissionsmikroskop IMS 300 ist es durch Kombination des Spiegels mit einer Filterlinse, die zwischen Magnetfeld und Projektiv in den Strahlengang gebracht wird, ebenfalls möglich, die Wirkung eines Energiebandpaßes zu erzielen.

Vergleich von Sekundärionen-Raster- und Emissionsmikroskop^{11, 30}

Die Bildauflösung liegt z. Zt. bei den beiden Verfahren bei etwa $1\ \mu\text{m}$, doch sind für beide noch Verbesserungen zu erwarten.

Vorteile des Emissionsmikroskops:

Die für die Bildaufzeichnung benötigte Zeit ist beim Rastermikroskop größer³⁰, so daß schnell verlaufende Oberflächenvorgänge mit einem Emissionsmikroskop besser beobachtet und registriert werden können.

Durch die unterschiedliche zeitliche Einwirkung des Primärionenstrahls auf den untersuchten Oberflächenbereich tritt beim Rastermikroskop ein viel stärkerer Einfluß des Restgases auf¹¹.

Nachteile des Emissionsmikroskops:

Die Rückzerstäubung wirkt sich beim Emissionsmikroskop, wo ein großer Objektbereich von Primärionen ausgeleuchtet wird, stärker aus. Von der Oberfläche emittierte Teilchen werden von den umliegenden Wänden reflektiert und gelangen z. T. auf den untersuchten Objektbereich. Dies wirkt sich vor allem dann aus, wenn im registrierten Objektbereich ein Element mit viel geringerer Konzentration auftritt als in der Umgebung. Durch rückzerstäubtes Material aus der Umgebung wird dann nämlich im untersuchten Objektbereich eine größere Konzentration vorgetäuscht. Eine Verbesserung läßt sich durch Verkleinern des Primärionenflecks erreichen.

Die Nachweisempfindlichkeit ist wegen der größeren Transmission beim Rastermikroskop größer als beim Emissionsmikroskop⁹.

II. Vergleich mit der Elektronenstrahlmikroanalyse^{12, 31, 32}

Ein Vergleich der bisher besprochenen abbildenden Massenspektrometer (im folgenden kurz Ionensonden genannt, obwohl dieser Begriff streng genommen nur für das Sekundärionen-Rastermikroskop paßt) mit der Elektronenstrahlmikrosonde ist naheliegend, weil beide Verfahren eine Abbildung der Verteilung der Oberflächenkomponenten erlauben.

tionen c nachweisen zu können, müssen also die einzelnen Faktoren, aus denen sich I_{el} entsprechend Formel 1 zusammensetzt, bei vorgegebenem c möglichst groß gemacht werden:

Die maximale Primärionenstromdichte j_P hängt von der verwendeten Primärionenquelle und der Primärionenoptik ab. Bei der Untersuchung dünner Oberflächenschichten muß j_P reduziert werden, da die Zerstäubungsrate proportional j_P ist.

Der größtmögliche Objektbereich F ergibt sich aus dem vorliegenden Analysenproblem (Mikro- oder Makroanalyse) bzw. aus der Geometrie des Absaugfeldes für die Sekundärionen.

Der Sekundärionen-Emissionskoeffizient S^+ läßt sich eventuell durch Wahl eines geeigneten Primärionengases erhöhen.

Die Elektronenausbeute γ der Bildwandlerkathode läßt sich etwa durch Bedampfen mit Mg, Al oder Be erhöhen.

Rüdenauer³⁷ hat die Nachweisgrenzen der Sekundärionen-Emissionsanalyse abgeschätzt und kommt bei analysierten Bereichen von $1\ \mu\text{m}$ Durchmesser je nach nachgewiesenem Element auf 1 ppm - 1 ppb.

Als Beispiele für die Nachweisgrenzen der beiden ausführlich besprochenen Ionensonden seien genannt:

IMMA: 1 ppm Aluminium bei einem Objektbereich F von $2\ \mu\text{m}$ Durchmesser. Bei einem Objektbereich von $100\ \mu\text{m}$ Durchmesser, wie er bei vielen Analysen bei Ionensonden verwendet wird, wird die Nachweisgrenze für Al somit $< 1\ \text{ppb}$. Bei einem Vergleich der Zahlenwerte für Nachweisgrenzen von Ionensonden und Elektronenstrahlmikrosonden ist zu beachten, daß dort i. a. Emissionsflächen im μm -Bereich zugrunde gelegt werden, während sich die Angaben bei Ionensonden häufig auf Objekt-Bereiche mit etwa $100\ \mu\text{m}$ Durchmesser beziehen.

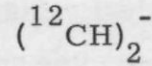
IMS 300: Die Nachweisgrenzen in GaAs³¹ sind in Tabelle 2 für folgende Versuchsbedingungen aufgeführt: Objektbereich $200\ \mu\text{m}$ Durch-



Abb. 13: Epoxidharz mit Kohlenstoff-Fasern²³

Primärionen: Sauerstoff

Sekundärionen: Massenzahl 26



—
20 μm

im Abstand von 150 μm aufgedampft. Eine einfachere Methode zur Vermeidung störender Aufladungen, die in vielen Fällen ausreicht, ist die Verwendung negativer Primärionen, wobei sich ein Ladungsgleichgewicht der Elektronen- und Ionenströme an der Objektoberfläche einstellt, so daß auf eine Bedampfung verzichtet werden kann³⁴.

4) Die Sekundärionen-Massenspektrometrie erlaubt Untersuchungen an einzelnen Isotopen³⁵. Die Sekundärionenausbeute verschiedener Isotope eines Elements ist gleich, da sich der Einfluß der chemischen Bindung auf alle Isotope in gleicher Weise auswirkt. Es können daher Isotopenverhältnisse mit hoher Genauigkeit (bis 0,1 %) bestimmt werden³⁶.

5) Nachweisempfindlichkeit

Wesentlich für die Nachweisgrenze der Ionensonden ist die Tatsache, daß es keinen der Röntgenbremsstrahlung entsprechenden Untergrund gibt. Daher ist hier die Nachweisgrenze durch den kleinsten mit der jeweiligen Registrieranordnung noch nachweisbaren Strom I_{\min} gegeben, der durch die Meßzeit und den Dunkelstrom des Detektors bestimmt ist²⁷. In den meisten Sekundärionen-Massenspektrometern werden Sekundärelektronen-Vervielfacher verwendet mit $I_{\min} = 10^{-18} - 10^{-19}$ A. Es muß also der registrierte Strom $I_{\text{el}} \gg I_{\min}$ sein. Um noch möglichst kleine Konzentra-

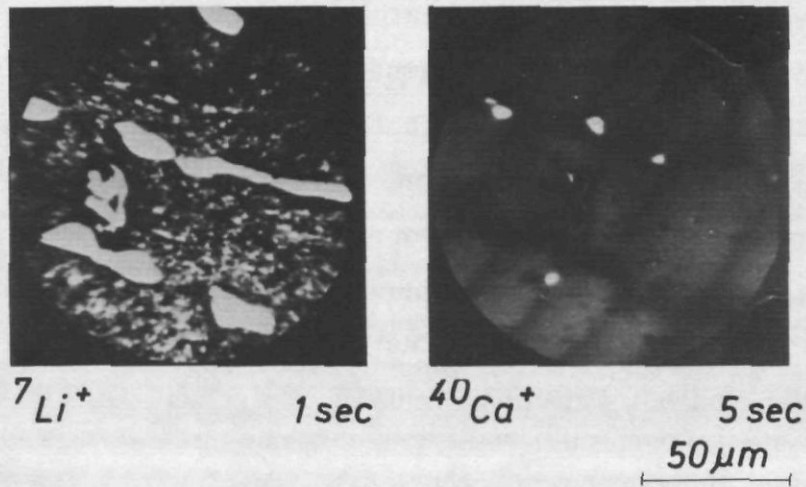


Abb. 11: Verteilung von Lithium und Kalzium in einer Bleimatrix (gleiche Objektstelle)

3) Beide Verfahren erlauben die Untersuchung von Isolatoren. Eine Möglichkeit, Isolatoren mit Ionensonden zu untersuchen, besteht darin, das Objekt mit Metallstegen zu bedampfen. Beispiele für Abbildungen von Isolatoren sind die Abb. 12 und 13. Dabei wurden 10 μm -dicke Mg-Stege

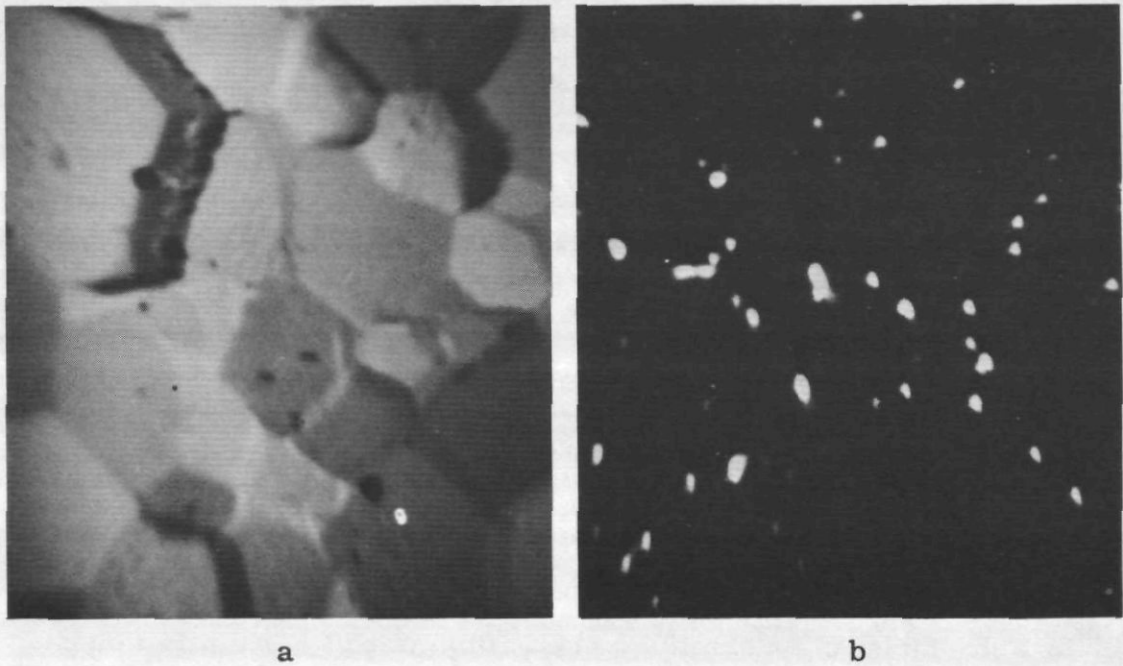


Abb. 12: Ferritoberfläche ²³
 Primärionen: Sauerstoff
 Sekundärionen: ⁵⁶Fe⁺ (a) und ⁴⁰Ca⁺ (b)

20 μm

1) Die Bildauflösung liegt derzeit bei beiden Methoden in derselben Größenordnung von etwa $1\ \mu\text{m}$, jedoch zeigen die Abbildungen mit Ionensonden eine etwas bessere Auflösung¹². Diese Auflösung kann bei der Elektronenstrahlmikrosonde wegen des Diffusionshofs der Elektronen im Festkörper nicht mehr verbessert werden, wogegen bei den Ionensonden noch Verbesserungen erwartet werden können, weil dort die Grenze, die durch die Diffusion der Primärionen gegeben ist, noch nicht erreicht ist. (Die Eindringtiefe von Primärionen im Energiebereich einiger keV hängt von der Ionenart ab und beträgt einige $100\ \text{\AA}$).

2) Ionensonden erlauben den Nachweis aller Elemente, während bei der Elektronenmikrosonde der Nachweis der Elemente niedriger Ordnungszahl schwieriger wird und die Elemente Wasserstoff, Helium und Lithium nicht nachgewiesen werden können. In Tabelle 1 sind die Sekundärionen-

Element	H	Li	Be	B	B	B	C	N
Verbindung	NaH_2PO_4	LiF	Be	B	BN	LaB_6	Spektral- kohle	BN
SI	$^1\text{H}^+$	$^7\text{Li}^+$	$^9\text{Be}^+$	$^{11}\text{B}^+$	$^{11}\text{B}^+$	$^{11}\text{B}^+$	$^{24}\text{C}^-$	$^{14}\text{N}^+$
$i(\text{SI})$	2×10^{-11}	4×10^{-8}	8×10^{-9}	6×10^{-10}	1×10^{-9}	5×10^{-10}	2×10^{-11}	2×10^{-12}
Element	O	F	Mg	Al	Si	S	P	
Verbindung	TiO	LiF	Mg	Al	Si	FeS	NaH_2PO_4	
SI	$^{16}\text{O}^-$	$^{19}\text{F}^-$	$^{24}\text{Mg}^+$	$^{27}\text{Al}^+$	$^{28}\text{Si}^+$	$^{34}\text{Fe}_2\text{S}^+$	$^{63}\text{PO}_2^-$	
$i(\text{SI})$	3×10^{-10}	1×10^{-9}	2×10^{-9}	1×10^{-8}	5×10^{-10}	7×10^{-10}	5×10^{-11}	

Tabelle 1: Sekundärionenströme leichter Elemente, die aus den angegebenen Verbindungen mittels Sauerstoff-Primärionen ausgelöst wurden³³.

ströme einiger Elemente niedriger Ordnungszahl aufgetragen³³, die aus verschiedenen Verbindungen mit Sauerstoff-Primärionen ausgelöst wurden. In Abb. 11 ist die Verteilung von Lithium und Kalzium in einer Blei-Matrix abgebildet. Lithium zeigt wie alle Alkali-Metalle und Halogene eine starke Sekundärionen-Emission und dementsprechend kleine Nachweisgrenzen.

messer; O_2^+ -Primärionen; Massenauflösung $M/\Delta M \approx 100$; Zerstäubungsrate 100 \AA/sec ; Meßzeit $t = 10 \text{ sec}$. Setzt man das kleinste nachweisbare Signal $= 2 \cdot 6$ 'Untergrund', so ergeben sich Nachweisgrenzen von 60 ppb für Si bis 0,02 ppb für Fluor. Daraus errechnet sich z. B. für Fluor eine Nachweisgrenze von 10^{-19} - 10^{-20} g .

Al	Si	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	F	Cl
0.5	60	0.3	2.2	3.1	0.7	0.05	1	30	6	0.5	0.02	3

Tabelle 2: Nachweisgrenzen einiger Elemente in GaAs im IMS 300³¹
Zahlenwerte in ppb Atomkonzentration

In Abb. 14 sind die Sekundärionen-Ströme einiger Legierungselemente (jeweils häufigstes Isotop jedes Elements) in Stahl (Reihe 660 NBS) in Abhängigkeit von ihrer Atomkonzentration aufgetragen³³. (Während bei

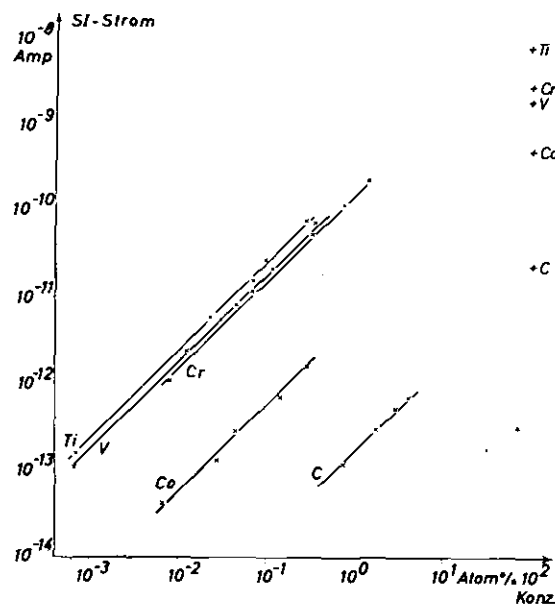


Abb. 14: Sekundärionenstrom einiger Legierungskomponenten in Stahl in Abhängigkeit von der Atomkonzentration (IMS 300)³³

Analysierte Fläche: $280 \mu\text{m}$ Durchmesser
Zerstäubungsrate: 200 \AA/sec

der Elektronenstrahl-Mikroanalyse i. a. mit Gewichtskonzentrationen gerechnet wird, ist bei der Sekundärionen-Emission die Verwendung der Atomkonzentration vorzuziehen.) Der analysierte Objektbereich hatte einen Durchmesser von $280\text{ }\mu\text{m}$. Die Kurven ergeben bei doppeltlogarithmischer Darstellung Geraden mit Steigung 1 d.h. bei kleinen Konzentrationen ist die Sekundärionen-Emission proportional der Konzentration^{25, 38} Daher lassen sich aus dieser Abbildung die Nachweisgrenzen durch Extrapolation auf I_{\min} gewinnen. Legt man ein I_{\min} von 10^{-18} A zugrunde, ergeben sich für die dargestellten Elemente Nachweisgrenzen im ppb - ppm Bereich.

Bei Betrachtung der Nachweisempfindlichkeit ist bei der Sekundärionen-Emission immer zu berücksichtigen, daß die untersuchte Festkörperoberfläche während der Analyse zerstäubt wird. Aus $s = \sqrt{N}$ (s = mittlere Schwankung des Meßwerts; N = gemessene Impulszahl) ergibt sich für das zerstäubte Volumen

$$V = \frac{10^4 \cdot V_0}{p^2 \cdot f \cdot \alpha \cdot c(X)}$$

V_0 = Atomvolumen

f = Transmission

α = Ionisierungsgrad

$c(X)$ = Atomkonzentration des nachgewiesenen Isotops X

p = gewünschte Meßgenauigkeit in %.

Beispiel: Für $V_0 = 10^{-29}\text{ m}^3$, $f = 0,01$, $\alpha = 0,1$, $p = 3\%$ und $c = 1\text{ ppm}$ ergibt sich $V = 10^{-10}\text{ m}^3$. Das entspricht bei einer analysierten Fläche von $300\text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser der Zerstäubung einer etwa $1\text{ }\mu\text{m}$ dicken Schicht, bei einer Fläche von $3\text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser einer Abtragung von $1\text{ }\mu\text{m}$ während der Registrierung dieses einen Meßwerts.

Alle bisher angegebenen Werte für Nachweisgrenzen bezogen sich auf die Registrierung durch Einzelimpulsmessung mittels Sekundärelektronenvervielfacher. Zur Festlegung entsprechender Nachweisgrenzen bei photo-

graphischer Registrierung der Verteilungsbilder ist es sinnvoll, eine obere Schranke für die Belichtungszeit einzuführen: Während der Aufnahme sollte der Abbau der untersuchten Oberfläche in die Tiefe nicht größer sein als die laterale Bildauflösung des Geräts, d.h. $1\text{ }\mu\text{m}$. Das zerstäubte Volumen pro Bildelement sei also $V = 1\text{ }\mu\text{m}^3$. Dann erhält man im Endbild $c(X) \cdot \alpha \cdot f \cdot \gamma \cdot V/V_0$ Elektronen pro Bildelement. Setzt man für den Film eine reziproke Empfindlichkeit von 10^{-11} Cb/cm^2 und eine 100-fache Vergrößerung des Endbildes voraus, so erhält man bei $V_0 = 10\text{ }\text{\AA}^3$ für die nachweisbare Konzentration

$$c(X) = \frac{10^{-7}}{\alpha \cdot f \cdot \gamma}$$

Für das Sekundärionen-Emissionsmikroskop IMS 300 ergeben sich für die in Abb. 14 dargestellten Legierungselemente für das Produkt $\alpha \cdot f \cdot \gamma$ Werte zwischen 10^{-5} und 10^{-2} und somit für $c = 10^{-2}$ bis 10^{-5} . Es ist zu beachten, daß es sich dabei um die an dem jeweiligen Bildelement lokale Konzentration handelt, die bei inhomogener Verteilung, wie sie

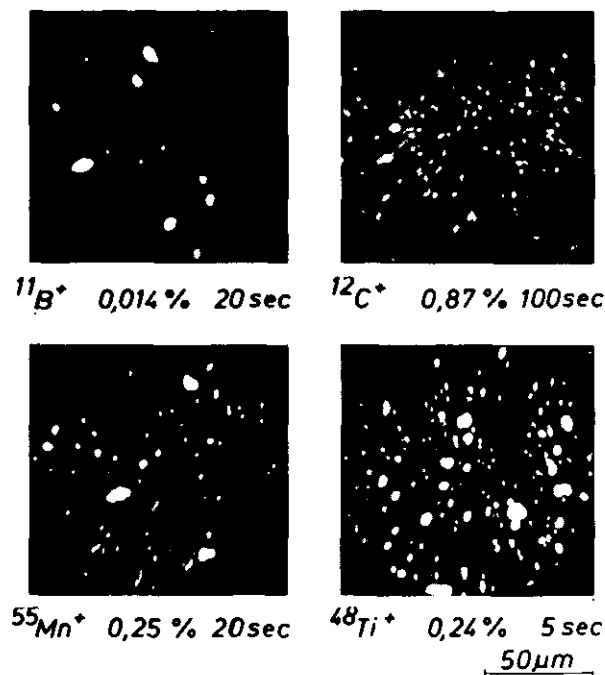


Abb. 15: Verteilung der Legierungselemente Bor, Kohlenstoff, Mangan und Titan in Stahl NBS 664 ³³

Abb. 15 für einige Legierungskomponenten des Stahls NBS 664 zeigt, immer größer ist als die für die Gesamtprobe ermittelte mittlere Konzentration, wie sie etwa in der Standardliste aufgeführt ist.

6) Eine wesentliche Größe für die Beurteilung von Oberflächenanalysemethoden ist die Informationstiefe. Bei der Elektronenstrahlmikrosonde liegt sie im Bereich einiger 1000 \AA (Eindringtiefe der Elektronen); bei der Sekundärionen-Emission ist sie durch die Austrittstiefe der Sekundärionen bestimmt, die wenige Atomlagen beträgt, so daß damit die Möglichkeit zur Analyse einzelner Atomlagen gegeben ist³⁹ (siehe Beitrag von A. Benninghoven). Bei Verwendung niederer Primärionenstromdichten können auch mit Ionensonden monoatomare Schichten analysiert werden³³. So müssen in günstigsten Fällen (großer Ionisierungsgrad α) für eine photographische Aufnahme nur Bruchteile einer Monolage zerstäubt werden^{5, 23}.

7) Die Materialanalyse mittels Sekundärionen ist im Gegensatz zur Elektronenstrahlmikroanalyse nicht zerstörungsfrei. Diese Zerstäubung der Oberfläche läßt sich jedoch in Verbindung mit der geringen Informationstiefe vorteilhaft verwenden zur Aufnahme von Tiefenprofilen^{27, 40 - 42}, d.h. es läßt sich der Verlauf der Konzentration irgendeiner Komponente in die Tiefe der Probe ermitteln. Die Zerstäubung legt kontinuierlich immer tiefere Teile der Probe frei, so daß der zeitliche Verlauf des Sekundärionenstroms nach entsprechender Eichung direkt den Konzentrationsverlauf in die Tiefe liefert. Allerdings müssen dabei einige Fehlerquellen beachtet werden. Wesentlich ist eine gleichförmige Zerstäubung über den registrierten Objektbereich, das Vermeiden der Rückzerstäubung und ein gleichmäßiger zeitlicher Abbau.

Beispiele für Tiefenprofile enthält der Beitrag von H. Werner. Der Tiefenbereich Δz , aus dem zu einem gegebenen Zeitpunkt Sekundärionen emittiert werden, wird mit zunehmender Tiefe z größer. Ein einfaches Modell, das nur die Statistik der auftreffenden Primärionen und nicht die für die Zerstäubung wesentlichen Stoßvorgänge im Festkörper berück-

sichtigt, ergibt, daß z.B. 90 % aller zu einem Zeitpunkt emittierten Sekundärionen aus einem Tiefenbereich $\Delta z = 3,2 \sqrt{a \cdot z}$ stammen, wobei a der Atomabstand ist (für $z = a$).

8) Zeit für Bildaufzeichnung

Eine Abschätzung³¹ ergibt, daß zur Aufnahme eines Verteilungsbildes bei der Elektronenstrahlmikrosonde mehr Zeit benötigt wird als beim Sekundärionen-Emissionsmikroskop. So dauert die Registrierzeit bei der Elektronenstrahl-Mikrosonde bei $100 \cdot 100$ Bildelementen $t = \frac{20}{c}$ sec, wobei eine Zählrate von 10^4 Impulsen/sec und 20 Impulse/Bildelement angenommen wurden; für das Sekundärionen-Emissionsmikroskop IMS 300 ergibt sich $t = \frac{0,2}{c}$ sec, d.h. eine etwa 100 x kürzere Registrierzeit.

9) Hinweis auf Verbindungen

Die Elektronenstrahl-Mikrosonde liefert eine Elementaranalyse. Der chemische Bindungszustand hat keinen großen Einfluß auf das Röntgenspektrum (chemical shift). Der starke Anteil von Molekülionen im Sekundärionenspektrum erlaubt Rückschlüsse auf vorhandene Verbindungen, da jede chemische Verbindung ein typisches Sekundärionen-Massenspektrum zeigt⁴³.

10) Zum gegenwärtigen Zeitpunkt besteht der wesentlichste Vorteil der Elektronenstrahlanalyse in der Möglichkeit, quantitative Analysen mit einer Genauigkeit im 1 %-Bereich durchführen zu können. Bei der Sekundärionenanalyse besteht zwar die Möglichkeit äußere Standards anzuwenden, jedoch müssen wegen der Abhängigkeit der Sekundärionenemission von der chemischen Bindung für das untersuchte Element im Standard möglichst dieselben Bindungsverhältnisse vorliegen wie in der Probe.

Die Erstellung von Verfahren zur quantitativen Analyse wird dadurch erschwert, daß derzeit der gesamte Emissionsprozeß noch nicht genügend geklärt ist; doch liegen eine Reihe verschiedener theoretischer Ansätze vor^{7, 44 - 48}, und es dürfen für die nächsten Jahre auf diesem Gebiet Fortschritte erwartet werden.

Literaturverzeichnis

1. A. J. Socha, Surface Sci. 25, 147 (1971)
2. C. A. Evans, Anal. Chemistry 44, 67A (1972)
3. H. Liebl, Meßtechnik Heft 12, 358 (1972)
4. J. V. P. Long, Brit. J. Appl. Phys. 16, 1277 (1965)
5. H. Liebl, J. Appl. Phys. 38, 5277 (1967)
6. C. A. Andersen, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 2, 61 (1969)
7. C. A. Andersen, ibid. 3, 413 (1970)
8. I. W. Drummond and J. V. P. Long, Proc. First Int. Conf. on Ion Sources Saclay 1969, p. 459
9. H. Liebl, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 6, 401 (1971)
10. H. Tamura u. a., Recent Developments in Mass Spectroscopy, University Park Press Baltimore - Tokyo 1970, p. 205
11. J. Philibert, Techniques of Metals Research Vol. III, 2
Editor R. F. Bunshah, Interscience Publishers 1970, p. 641
12. R. Castaing, Coll. Spectroscopicum Int. XVI Heidelberg 1971,
Hilger London 1972, p. 29
R. Castaing, VI. Int. Conf. X-Ray Optics and Microanalysis Osaka
1971 (im Druck)
13. A. Recknagel, Z. Physik 117, 689 (1941)
14. F. Gaydou, Dissertation ETH Zürich 1961, Prom. Nr. 3113
15. R. Castaing und G. Slodzian, J. de Microscopie 1, 395 (1962)
R. Castaing und G. Slodzian, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris
255, 1893 (1962)
16. G. Slodzian, Annales de Physique 9, 591 (1964)
17. R. Castaing, Optique de rayons X et microanalyse, Hermann Paris
1966, p. 48
18. R. Bernard und R. Goutte, Verh. 4. Int. Kongreß für Elektronen-
mikr. Berlin 1958, Springer 1960, Band I, p. 215
19. J. M. Rouberol u. a., V. Int. Congress on X-Ray Optics and Micro-
analysis Tübingen 1968, Springer 1969, p. 311
20. J. M. Rouberol und J. P. Dagnot, 7. Congrès int. Microscopie
électronique Grenoble 1970, Editor P. Favard, Vol. I p. 267
21. G. Möllenstedt und W. Hubig, Optik 15, 225 (1958)
22. H. C. Benöhr und H. Seiler, Naturwiss. 53, 329 (1966)

23. K.H. Gaukler, Beiträge zur elektronenopt. Direktabbildung von Oberflächen BEDO-Band 4/1 (im Druck)
24. H.E. Beske und H. Holzbrecher, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 7, 111 (1971)
25. H.E. Beske, Z. Naturforschg. 22a, 459 (1967)
26. A. Benninghoven, Z. Naturforschg. 22a, 841 (1967)
27. H.W. Werner, Developments in Applied Spectroscopy Vol. 7a, Plenum Press 1969, p. 239
28. G. Slodzian und J.F. Hennequin, Comp. Rend. Acad. Sci. Paris 263, 1246 (1966)
29. R.F.K. Herzog, W.P. Poschenrieder und F.G. Satkiewicz, Final Report NAS 5 - 9254 (1967)
30. R. Castaing, Electron Microscopy in Material Science, Editor U. Valdre, Academic Press 1971, p. 103
31. J.M. Rouberol, Ph. Basseville und J.P. Lenoir, Coll. Spectroscopicum Int. XVI. Heidelberg 1971, Hilger London 1972, Band II, p. 12b
32. H.W. Werner, Vacuum 22 (1972) im Druck
33. M. Prager und K.H. Gaukler, Beiträge zur elektronenopt. Direktabbildung von Oberflächen BEDO-Band 5 (im Druck)
34. C.A. Andersen, H.J. Roden und C.F. Robinson, J. Appl. Phys. 40, 3419 (1969)
35. P. Contamin und G. Slodzian, Appl. Phys. Lett. 13, 416 (1968)
P. Contamin und G. Slodzian, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris Ser. C 267, 805 (1968)
36. C.A. Andersen, H.J. Roden und C.F. Robinson, Recent Developments in Mass Spectroscopy, University Park Press Baltimore - Tokyo 1970, p. 215
37. F.G. Rüdenauer, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 6, 309 (1971)
38. J. Schelten, Z. Naturforschg. 23a, 109 (1968)
39. A. Benninghoven, Z. Physik 230, 403 (1970)
40. C.A. Evans und J.P. Pemsler, Anal. Chemistry 42, 1060 (1970)
R.E. Pawel, J.P. Pemsler und C.A. Evans, J. Elektrochem. Soc. 119, 24 (1972)
41. A. Benninghoven und S. Storp, Z. Angew. Phys. 31, 31 (1971)
42. M. Croset, Revue Technique Thomson CSF, Vol. 3, 19 (1971)
43. A. Benninghoven, Z. Naturforschg. 24a, 859 (1969)

44. P. Joyes, J. Physique 29, 774 (1968); 30, 243 (1969); 30, 365 (1969)
45. P. Joyes und G. Toulouse, Phys. Letters 39A, 267 (1972)
46. G. Blaise und G. Slodzian, J. Physique 31, 93 (1970)
G. Blaise und G. Slodzian, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris
273 B, 357 (1971)
47. C. A. Andersen und J. R. Hinthorne, Science 175, 853 (1972)
48. J. M. Schroer, Surface Sci. 34 (1973) (im Druck)

ANALYSIS OF THIN SURFACE LAYERS BY SECONDARY ION MASS SPECTROMETRY AND SIMILAR METHODS

by

H.W. Werner

Philips Research Laboratories
Eindhoven, The Netherlands

Abstract

Part A

A short survey of the varieties of the Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) known at present is given. The principle of quantitative analysis with respect to thin film analysis is discussed. The properties of SIMS and SIIMS (Secondary Ion Imaging Mass Spectrometry) are compared with those of Electron Microprobe Analysis.

Results of an analysis of a thin film of titanium oxide and of an Fe-Mn ferrite by means of SIMS and SIIMS are given.

Part B

In the Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) the sample to be analysed is bombarded with a beam of primary ions. The secondary ions sputtered away from the sample, characteristic for its composition near the surface at any time, are mass selected and detected in a mass spectrometer.

The yields of several elements in a Fe-matrix and in technically pure samples bombarded with positive oxygen and argon ions have been determined to study the influence of the matrix and the primary ions on the ion yields.

The properties of SIMS and of two of its special modes viz. Static Secondary Ion Mass Spectrometry (SSIMS) and Secondary Ion Imaging Mass Spectrometry (SIIMS) with respect to the analysis of surface layers are discussed.

A. Instrumental Aspects of Secondary Ion Mass Spectrometry and Secondary Ion Imaging Mass Spectrometry⁺

I. Introduction

For the analysis of surface layers and thin films the secondary ion mass spectrometry (SIMS) is used more and more^{1-7,18)}. In this method the sample is bombarded in the ion source of a mass spectrometer with a beam of primary ions. Depending on the mode of operation the energy of the primary ions is between 2 keV and 20 keV. As a result of the bombardment of the target, neutrals, positive and negative ions, are sputtered away. The ions are mass selected, in some cases also energy selected and detected by suitable means. In some cases a multiplier is used. The secondary ions originate from layers close to the surface, i.e. they provide information on the composition of the sample close to the surface.

The following varieties of this method are known at present, giving additional features:

- a) Static Secondary Ion Mass Spectrometry⁸⁾ (SSIMS)⁺⁺):
Relatively small ion current densities (10^{-9} A/cm²) are used in this mode, so that only a few per cent of a monolayer are sputtered away during one measurement. To give sufficient signal, the bombardment area is relatively large (0.1 cm²).
- b) Dynamic Secondary Ion Mass Spectrometry:
The sample is continuously bombarded with a high primary ion current density. The secondary ion current of an element, measured as a function of time is an indication for concentration profiles in thin film or bulk-semiconductors and other materials.

⁺) Paper given by H.W. Werner, Philips Eindhoven, at the "Int. Conf. on Vacuum Instr. & Meth. in Surface Studies", Guildford, U.K, July 1972, to be published in Vacuum, Nov. 1972

⁺⁺) see note added in proof on page 335

- c) Secondary Ion Microprobe Mass Spectrometry⁹⁾ (SIMMS):
The mass spectrometer is tuned to one particular mass. The primary beam of about 1 μm diameter scans the surface across an area of approximately $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ and the output from the multiplier modulates the intensity of the beam in a cathode ray tube, the deflection of which is in synchronism with the primary beam deflection. In this way the topographical distribution of a particular element is displayed.
- d) Secondary Ion Imaging Mass Spectrometry¹⁰⁾ (SIIMS):
The sample is bombarded with a primary ion beam of about 300 μm diameter. The instrument, tuned to one particular element, gives an image of the distribution of this element in the bombarded surface area via the ion optics of the mass spectrometer.

II. Our results obtained with a secondary ion mass spectrometer¹¹⁾ (Cameca, type IMS 300) in a DSIMS and SIIMS mode with respect to quantitative analysis and imaging properties will be discussed:

II.1 The principle of quantitative analysis:

The secondary ion current i_M of an element M, with one isotope only, measured at the collector, is given by:

$$i_M = i_P S_M^+ c_M \eta_M \quad (1)$$

where i_P = primary ion current, S_M^+ = yield of ions of mass M, c_M is the concentration of element M, η_M = transmission of the instrument between sample and collector. Assuming a homogeneous distribution of element M in the matrix a formula analogue to (1) holds, relating the secondary ion current i_M to the degree of coverage Θ_M :

$$i_M = i_P S_M^+ \Theta_M \quad (1a)$$

The concentration of an element can be determined from (1) if i_p and i_s are measured, η_M has been determined beforehand and the yield S_M^+ has been determined from a standard of similar composition.

The minimum detectable concentration c_{\min} of an element can be found by rearrangement of (1) as:

$$c_{\min} = i_{\min} / (i_p S_M^+) \quad (2a)$$

or

$$c_{\min} = i_{\min} / i_R S_{\text{rel}}^+ \quad (2b)$$

where i_{\min} is the minimum detectable ion current, i_R is the ion current of a reference element (matrix) and $S_{\text{rel}}^+ = S_M^+ / S_R^+ = i_M / i_R$, the yield for the reference ions being denoted by S_R^+ .

One can see from (2a) that for a given minimum detectable ion current, depending on the detecting system, the limit of detection c_{\min} can be decreased by an increase of i_p . For bulk analysis this is generally no problem. However, for the analysis of thin layers the material consumption must be taken into account. The relation between the limit of detection and material consumption is given by

$$c_{\min} = \frac{i_{\min}}{(\dot{Z} A \kappa)_R S_{\text{rel}}^+} \quad (2c)$$

where \dot{Z} is the erosion rate of the matrix, used as reference (R), A is the bombarded area of the matrix (i.e. the volume sputtered away per unit of time is $\dot{Z} A$), and κ is a constant giving the ratio between the number of ions measured at the collector and the volume of target material sputtered away at the same time:

$$\kappa = 10^5 \frac{S_R^+}{S_R} \cdot \frac{\sqrt{S_R}}{R} \cdot \eta_M = \frac{i_R}{(\dot{Z} A)_R} [\text{C/cm}^3] \quad (3)$$

where ρ_R and R are density and mass number of the reference-material and the yield of matrix atoms sputtered away per impinging ion is denoted with S_R . As can be seen, χ depends on the properties of the target material and on the ion optical properties¹²⁾ of the mass spectrometer used. As has been pointed out in previous studies⁶⁾ this constant χ is a means to compare the qualities of different mass spectrometers.

For an estimate of the limit of detection, we shall extrapolate our values obtained for a titanium film, 2000 Å thick, vacuum deposited on aluminium. For $i_p = 0.45 \mu\text{A}$ and $a = 4.9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ the titanium ion current measured at the collector was:

$$i_{Ti}^+ = 6 \times 10^{-11} \text{ A.}$$

The rate of erosion measured was: $\dot{z} = 5 \text{ Å/sec}$. Consequently the whole layer was sputtered away in approximately 6 minutes. One has therefore to keep the time for taking a mass spectrum very small or has to select a small part of the mass spectrum, if one wants to have a good definition of the depth out of which the ions have emerged during the bombardment. If, e.g., one only measures the Ti-line as a function of depth, one can extrapolate from (2b) the limit of detection for Ti. With our multiplier in DC-mode ($i_{\min} = 3 \times 10^{-17} \text{ A}$) and $S_{\text{rel}}^+ = 1$ we find $c_{\min} = 0.5 \text{ ppm atomic}$.

II.2 If one is interested in the investigation of monolayers one has to reduce the primary ion current density at least by a factor of 2. The rate of erosion will then be 2.5 Å/sec i.e. approximately one monolayer/sec. The ion current obtained from a monolayer of Titanium with a degree of coverage $\theta = 1$ will then amount to $3 \times 10^{-11} \text{ A}$. With the same $i_{\min} = 3 \times 10^{-17} \text{ A}$ as above one can then detect 10^{-6} of a monolayer.

This example of Ti from titanium oxide is very favourable however as S_{rel}^+ is rather high. In other cases the limit of detection may be a factor of up to 100 higher for the instrument in its present form. In this case one can reduce the limit of detection by improving the instrument i.e. using the multiplier in a pulse counting mode ($i_{min} = 10^{-19}$ A) and by increasing the transmission, the ion collection efficiency of the instrument, or the bombardment area A (see formula 2c).

II.3 A comparison of SIMS and SIIMS with the electron microprobe shows the following:

Table I

	Electron Microprobe	SIMS and SIIMS
I) <u>Qualitative Analysis</u> Detectable element	Only elements with $Z > 4$. (Be ($Z=4$) can be detected with special pseudo crystal)	All elements
II) <u>Quantitative Analysis</u> Minimum detectable concentrations (depending on the element)	Is possible a) using a standard of the pure chemical element b) using a standard of similar composition. Smooth surfaces of the samples are required however $\approx 0.1 \%$	Is possible in general only with the use of a standard of similar composition. In special cases (metals) semi-quantitative analysis is possible without standards if the yield of the pure elements are known. 10 ppm to 10 ppb

	Electron Microprobe	SIMS and SIIMS
average rate of erosion \dot{z}	nihil	between 1 monolayer in 10^4 sec (SSIMS) and 300 Å/sec
material consumption	nihil	between approximately a) 10^{-15} g (SSIMS) and b) 10^{-6} g per spectrum for ($\dot{z} = 300$ Å/sec, scan time per spectrum 5 min)
III) <u>Distributive analysis</u>		
a) Depth distribution Determination of concentration profiles (in z-direction)	only possible by making a cross-section in a plane perpendicular to the surface and scanning along this plane	Is possible due to continuous erosion during ion-bombardment
Depth-resolution	1 μm	2-30 Å
Fraction of monolayers detectable	—	10^{-6}
b) Topographic distribution		
Spatial resolution	1 μm	1 μm
Indication of crystal orientation	—	possible, as yield depends on crystal orientation

	Electron Microprobe	SIMS and SIIMS
IV) <u>Miscellaneous</u>		
Information on presence of certain chemical compounds	very limited	Oxides, hydroxides, chlorides etc.
Isotopic analysis or tracer technique	not possible	possible
Analysis of insulators	coverage with conducting grid (contamination?)	conducting grid is slowly sputtered away during experiment

III. Application of SIMS and SIIMS to some special problems

III.1 Thin film analysis

SIMS and SIIMS have been applied for the study of a thin film sandwich consisting of Al/Ti-oxide/Al. The sandwich had been obtained by first vacuum depositing approximately 2000 Å Ti-oxide on an Al substrate and then sputtering a 200 Å Al-layer onto it.

Fig. 1a and 1b show the Ti and Al currents as a function of time. One can see that after piercing the 200 Å Al-layer a small Al-contribution remains throughout the whole Ti-oxide layer. From these curves one can either conclude that the Al has diffused into the Ti-oxide layer or that the Ti-oxide did not completely cover the Al substrate. The incomplete coverage with Ti-oxide may be due either to a certain degree of porosity of the Ti-oxide layer or it might be due to a damage of the

Ti-oxide layer after deposition (scratches).

The following figures show the results obtained by an SIIMS analysis of the problem.

As Fig. 2 shows Ti is absent on a few spots. The Al image as shown in Fig. 3 is found to be complementary to the Ti-image. One might think that these spots are due to accidental removal of the Ti-oxide layer after deposition. Continuing the bombardment and studying the subsequent Ti and Al distribution shows the following, however: with increasing depth a structure complementary in Al and Ti becomes visible more and more (Figs. 4 and 5).

The Al surface had not been polished before vacuum deposition of the Ti-oxide, resulting in a rough surface with valleys approximately 2000 Å deep on the average, as can be seen from a Talysurf measurement presented in Fig. 6b.

The average width and distance of the "mountain-ridges" found from these Talysurf measurements are in good agreement with the results from SIIMS measurements (see Fig. 6a). The conclusion is that the Ti-oxide layer is rather thin or even absent on the one side of the "mountains".

III.2 Application to metallurgical problems

A Fe/Mn ferrite with well polished surface has been studied by means of SIIMS. The Fe^+ -ion image (Fig. 7) shows crystallites some of them being darker than others. A dark area is one with a low secondary ion emission. Assuming the same concentration of the element, the darker crystallites can therefore be interpreted as having an orientation of their respective crystallographic planes

giving small secondary ion yield. By a quantitative study of the secondary ion emission across the sample (Fig. 8) a correlation between the ionic yield and crystal orientation can be indicated, when the concentration has been determined by e.g. electron microprobe analysis. The Ca^+ -ion image shows the same behaviour as the Fe^+ -ion image with the exception of some additional precipitates at the grain boundaries and inside of some of the crystallites. An analogue behaviour is found in the case of the Na^+ and K^+ -ion images.

These examples illustrate the support which SIIMS gives to the general method of SIMS in the analysis of thin films and for metallurgical problems.

References

- ¹ R.F.K. Herzog and F. Viehböck, Phys. Rev., 76 (1949) 855
- ² R. Honig, Advances in Mass Spectrometry, J.D. Waldron ed. Pergamon Press, London 1959, p. 162
- ³ A. Benninghoven, Ann. Physik, 15 (1965) 113
- ⁴ H. Beske, Dissertation, Univ. Mainz, 1966
- ⁵ R.F.K. Herzog, W.P. Poschenrieder, F.G. Rüdener and F.G. Satkiewicz, 15th Annual Conf. Mass. Spectr. and Allied Topics, (ASTM E-14), Denver, Col., 1967, p. 301
- ⁶ H.W. Werner, in Dev. Appl. Spectroscopy, Vol. 7A, pp 243, 247, E.L. Grove and A.J. Perkins, eds., Plenum Press, New York, 1969
- ⁷ A. Benninghoven, Zs. f. Phys., 199 (1967) 141
- ⁸ A. Benninghoven, Surface Science, 28 (1971) 541
- ⁹ H.J. Liebl and R.F.K. Herzog, J. Appl. Phys., 34 (1963) 2893
- ¹⁰ R. Castaing and G. Slodzian, J. de Microscopie, 1 (1962) 395
- ¹¹ J.M. Rouberol, J. Guernet, P. Deschamps, J.P. Dagnot et J.M. Guyon de la Berge, Proceedings of the 5th International Congress on X-Ray Optics and Microanalysis, Tübingen 1968, g. Möllenstedts and K.H. Gaukler eds., Springer Verlag,

Berlin, p. 311

- 12 F. Rüdener, Int. J. Mass. Spectr. Ion Phys., 6 (1971) 309
- 13 F. Gaukler, in Beiträge zur Elektronenmikroskopischen Direktabbildung von Oberflächen (BEDO), Pfefferkorn Hrsg., Münster, Vol. 4/1, 1972 and Vol. 5, 1973

Captions to figures

Fig. 1a and 1b: Ti^+ and Al^+ -ion currents as a function of time from an Al/Titaniumoxide/Al sandwich,
fig. 1a: ion currents on a linear scale,
fig. 1b: ion currents on a log scale.

Fig. 2: Ti^+ ion image from the Al/Ti-oxide/Al sandwich as in fig. 1, after 1 min of bombardment. In figures 2-5 during 1 min of bombardment a layer of approximately 330 Å is sputtered. The diameter of the whole area shown in this and all following SIIMS-images corresponds to 200 µm on the surface of the bombarded area.

Fig. 3: As fig. 2, but Al^+ -ion image after 2 min of bombardment.

Fig. 4: As fig. 2, but Ti^+ -ion image after 4 min of bombardment.

Fig. 5: As fig. 2, but Al^+ - ion image after 5 min of bombardment.

Fig. 6a: Superposition of the complementary Ti^+ and Al^+ images from figures 5 and 6.

Fig. 6b: Model of the Al substrate and the Ti-oxide layer as obtained from Taly-surf measurements of the original Al-surface and from the SIIMS measurements.

Fig. 7: Fe^+ -ion image obtained from a Fe-Mn ferrite.

Fig. 8: Fe^+ -ion images (schematic) from the Fe-Mn ferrite (above) and electrical signal of the secondary Fe^+ -ion current against distance, (below) when "scanning" across the sample surface from A to F and simultaneously detecting the secondary Fe^+ -ion current. (Actually the ion beam is kept on its place and the sample is moved along the beam. Only the secondary ions emitted from an area corresponding to about 25 µm diameter are able to pass a diaphragm and are measured.)

Fig. 9: Ca^+ -ion image from the same sample as in fig. 7.

Fig. 10: K^+ -ion image from the same sample as in fig. 7.

Fig. 11: Na^+ -ion image from the same sample as in fig. 7.

Table I: The various branches of SIMS (see text).

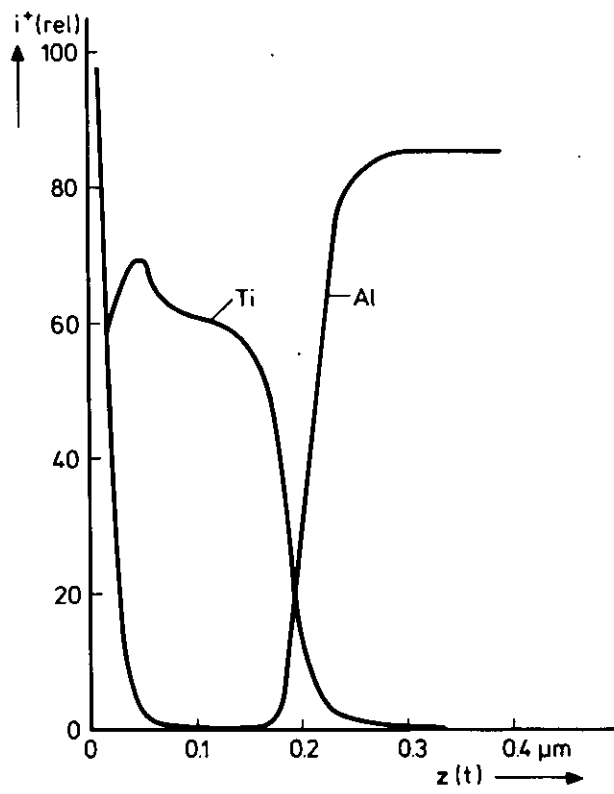


Fig. 1 a

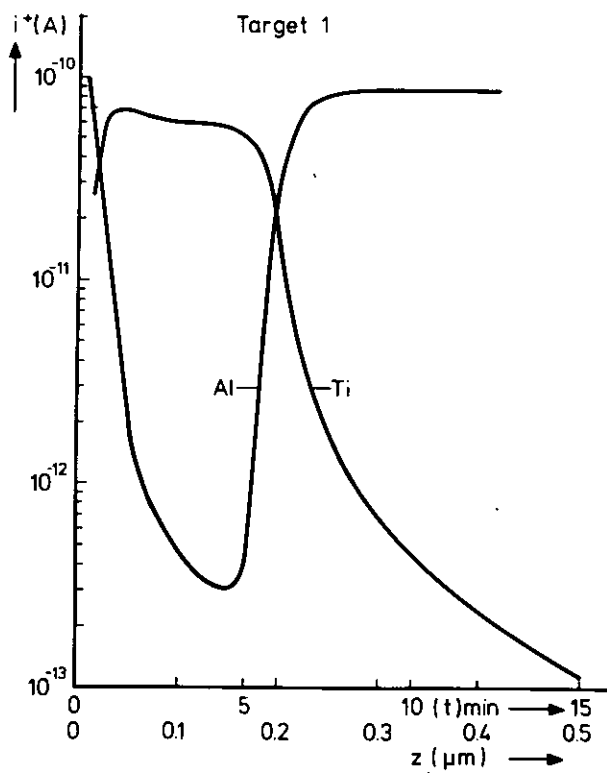


Fig. 1 b

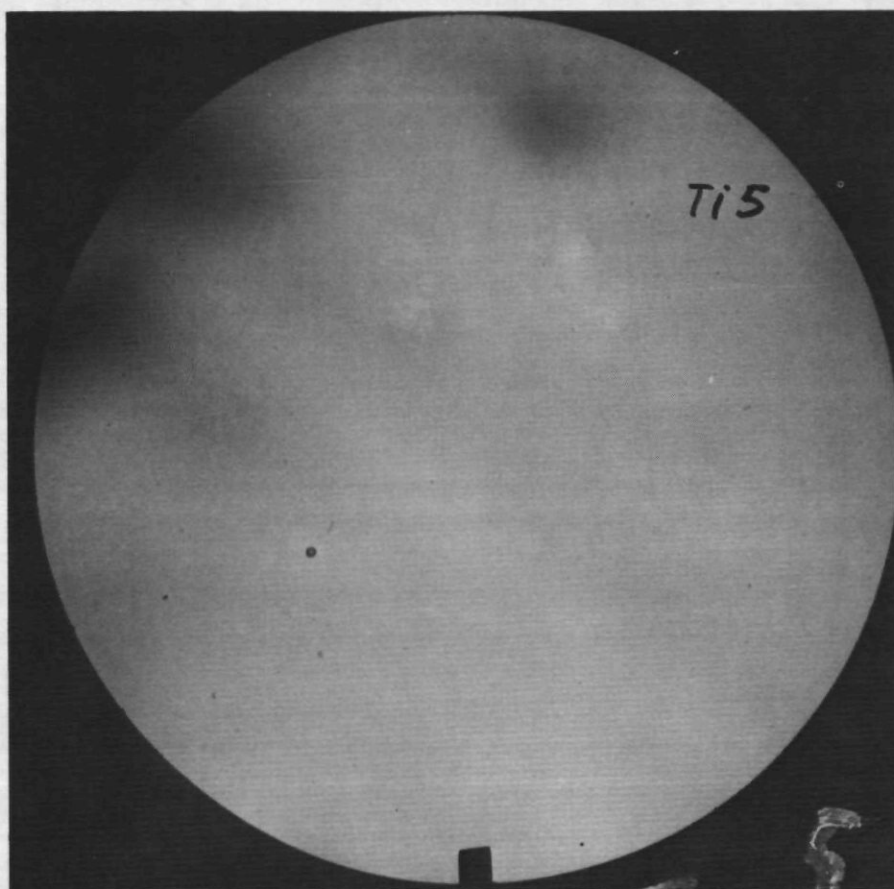


Fig. 2

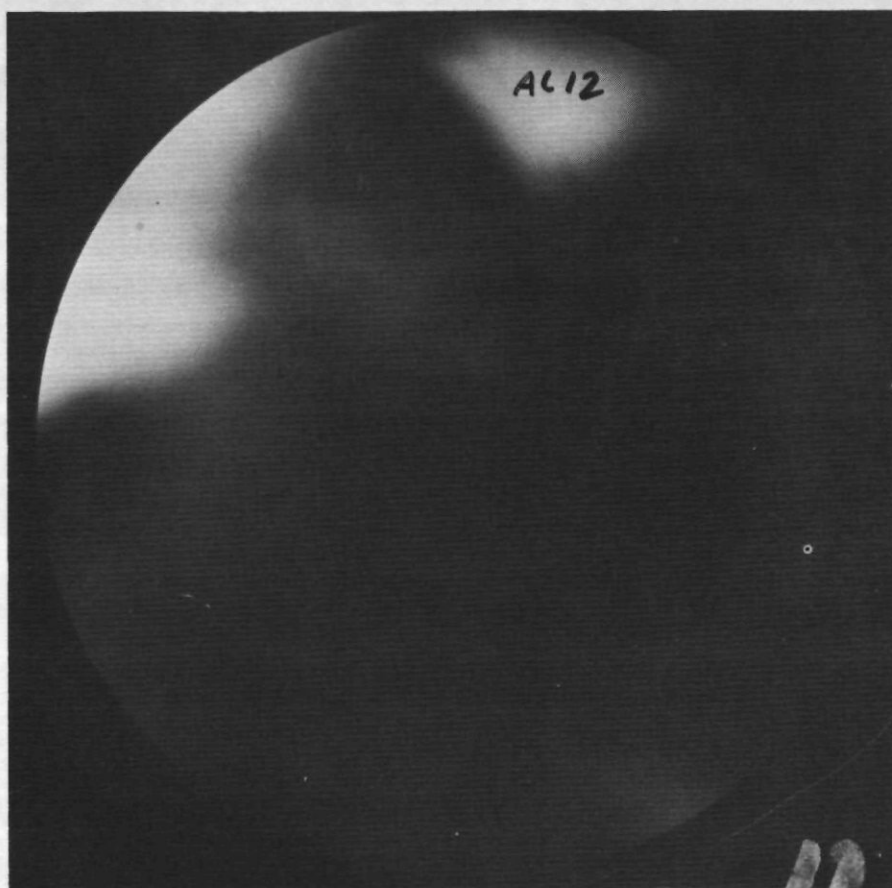


Fig. 3

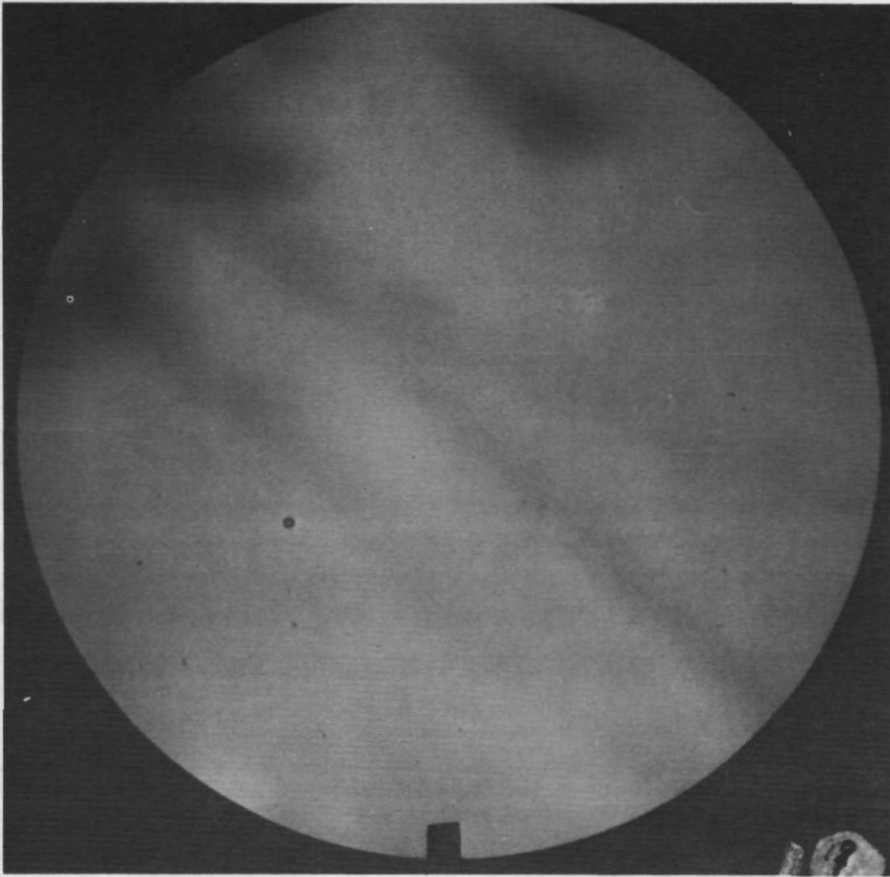


Fig. 4

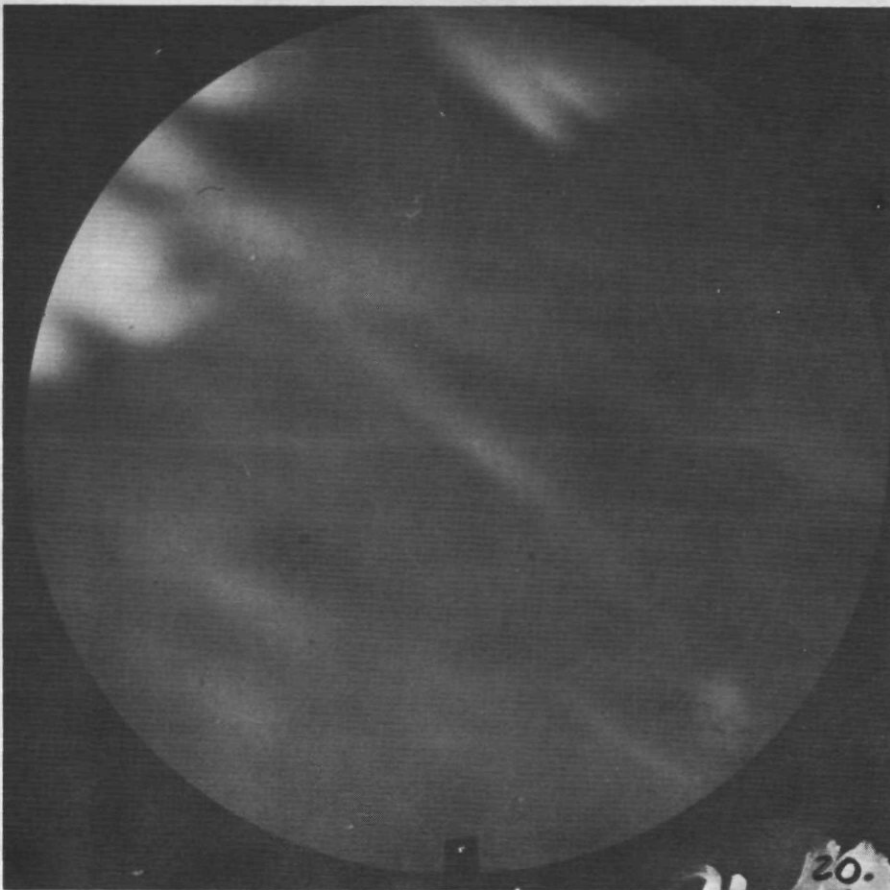


Fig. 5

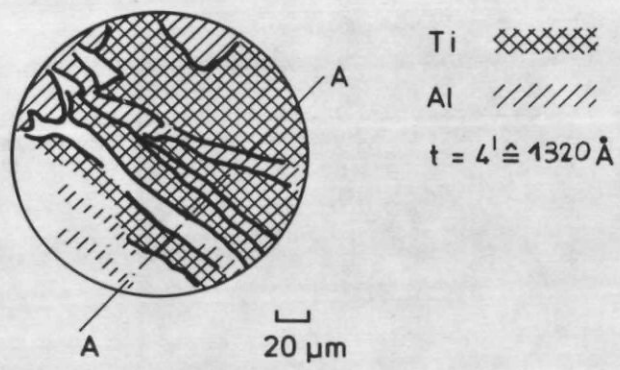


Fig. 6a

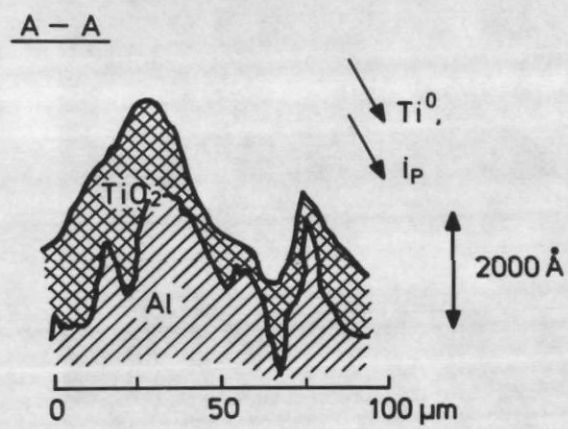


Fig. 6b

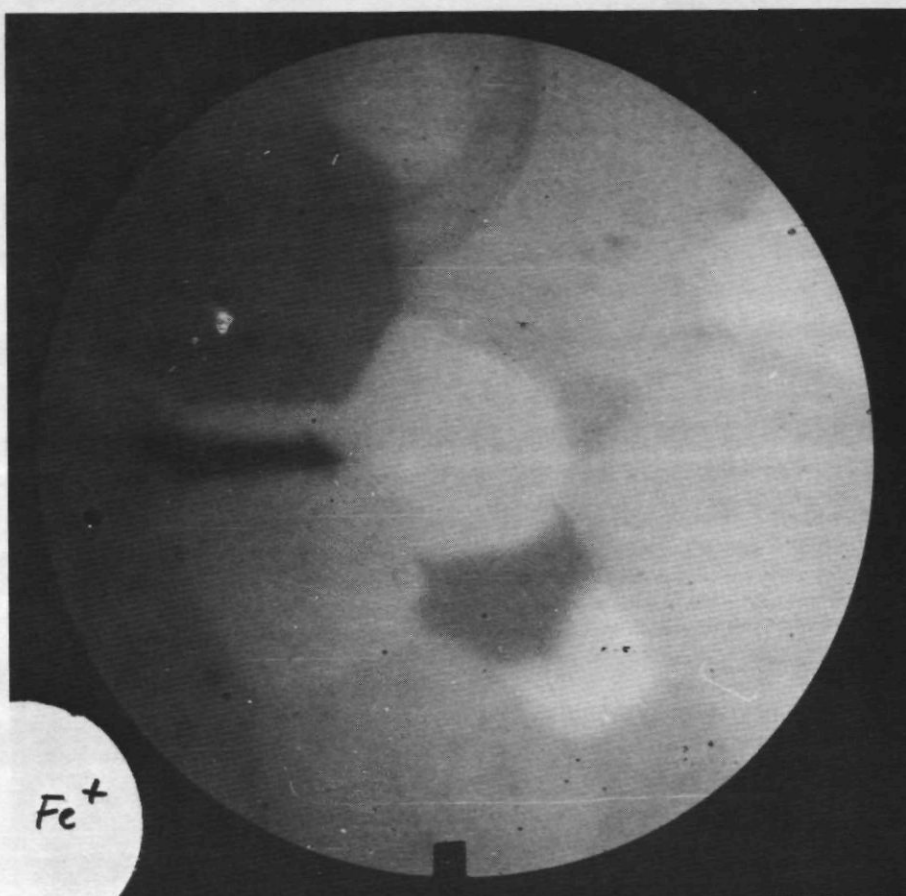


Fig. 7

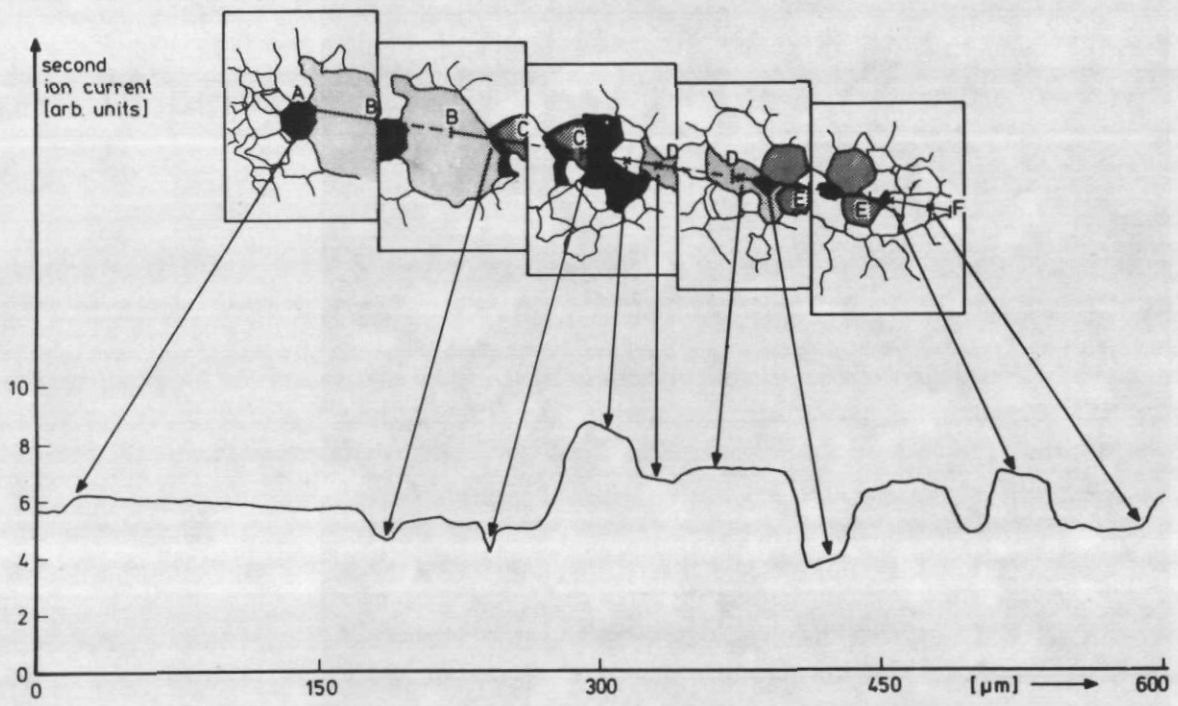


Fig. 8

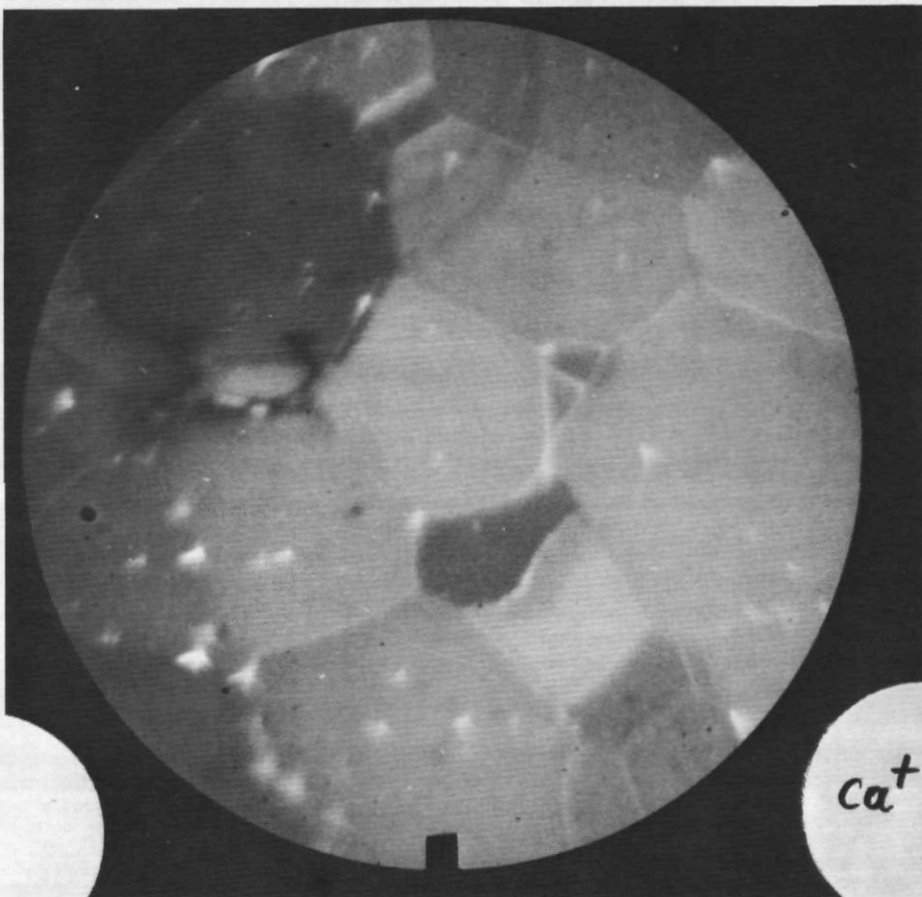


Fig. 9



Fig.10



Fig.11

B. Investigation of Surface Layers by SIMS and SIIMS⁺

I. Introduction

For the analysis of surface layers and thin films the Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) is used more and more^{1-6,27)}. In this method the sample is bombarded in the ion source of a mass spectrometer with a beam of primary ions. As a result of the bombardment of the target, neutrals, positive and negative ions, are sputtered away. The ions are mass selected, in some cases also energy selected and detected by suitable means.

The following varieties of this method are known at present, giving additional features:

a) Static Secondary Ion Mass Spectrometry⁷⁾ (SSIMS):

Relatively small ion current densities (10^{-9} A/cm²) are used in this mode, so that only a few per cent of a monolayer are sputtered away during one measurement.

b) Secondary Ion Microprobe Mass Spectrometry⁸⁾ (SIMMS):

The mass spectrometer is tuned to one particular mass. The primary beam of about 1 μ m diameter scans the surface across an area of approximately 300 x 300 μ m and the output from the multiplier modulates the intensity of the beam in a cathode ray tube, the deflection of which is in synchronism with the primary beam deflection. In this way the topographical distribution of a particular element is displayed.

c) Secondary Ion Imaging Mass Spectrometry⁹⁾ (SIIMS):

The sample is bombarded with a primary ion beam of about 300 μ m diameter. The instrument, tuned to one

⁺) Paper given at the "Second Symposium on Surface Physics" by H.W. Werner and H.A.M. de Grefte, Philips Eindhoven, Twente Univ., Enschede, Netherlands, June 1972.
Published in Surface Science, 35, 458 (1973)

particular element, gives an image of the distribution of this element in the bombarded surface area via the ion optics of the mass spectrometer.

II. The principle of quantitative analysis

The secondary ion current at the collector $i_{i,M}$ of an isotope i, M belonging to an element M is given by:

$$i_{i,M} = i_p S_M^+ \theta_M (a_{i,M}/100) \eta_M \quad (1)$$

where i_p = primary ion current

S_M^+ = ionic yield of element M = (number of all isotopes belonging to element M emitted from a sample completely covered with element M) / (number of primary ions).

$\theta_M = \mu/\mu_0$ = fraction of the surface of the matrix covered with element M , denoting by μ the number of atoms of element M per 1 cm^2 of the surface of the matrix and μ_0 = number of matrix atoms per cm^2 of the surface. Note that θ_M refers to all isotopes of element M , in which the isotope with mass M_i is present with an abundance $a_{i,M}$.

η_M = collection efficiency for isotope i , assumed to be equal for all isotopes belonging to element M = (ion current measured at the collector)/(ion current emitted from area A_e).

In secondary ion mass spectrometry ions from the top most layers^{10,11} at any time are emitted and mass analysed. The thickness of these layers is small compared to the dimensions of the bombarded area. Assuming that the impurity atoms are homogeneously distributed in the bulk it can be shown¹² that a relation analog to (1) holds, relating the secondary ion current to the concentration c_M in the bulk. The concentration c_M is here defined as:

$c_M = V / V_0$, where V = number of impurity atoms (all isotopes) per cm^3 and V_0 = number of matrix atoms (all isotopes) per cm^3 :

$$i_{i,M} = i_p S_M^+ c_M (a_{i,M}/100) \eta_M \quad (2)$$

As long as equ. (1) and (2) are equivalent one can use the values of S_M^+ determined from bulk standards also for thin film analysis.

We define as the relative yield S_{rel}^+ for the element M:

$$S_{\text{rel}}^+ = S_M^+ / S_R^+ \quad (3)$$

where S_R^+ is the ionic yield (sum of all isotopes) for the matrix (reference) material. We further denote by $i_{i,R}$ and $a_{i,R}$ the secondary ion current etc. of an isotope i,R of the reference material. Denoting the concentration of the reference element by c_R , we find analog to equ. (2):

$$i_{i,R} = i_p S_R^+ c_R (a_{i,R}/100) \eta_R \quad (2a)$$

From equ. (2), (2a) and (3) we then obtain, taking

$$\eta_R = \eta_M$$

$$S_{\text{rel}}^+ = \frac{i_{i,M}}{i_{i,R}} \cdot \frac{c_R a_{i,R}}{c_M a_{i,M}} \quad (4)$$

From (4) we find the concentration c_M to be:

$$c_M = \frac{i_{i,M}}{i_{i,R} S_{\text{rel}}^+} \cdot \frac{c_R a_{i,R}}{a_{i,M}} \quad (5)$$

If we further denote the minimum detectable ion current of isotope i,M by $i_{\text{min},i,M}$ we obtain the minimum detectable concentration $c_{\text{min},M}$ of the element M from (5) as:

$$c_{\text{min},M} = \frac{i_{\text{min},i,M}}{i_{i,R} S_{\text{rel}}^+} \cdot \frac{c_R a_{i,R}}{a_{i,M}} \quad (6)$$

II.1 Relation between $c_{\min, M}$ and material consumption

It can be shown¹² that the secondary ion current (sum of all isotopes) i_R for the matrix is proportional to the volume $\dot{z} A_e$ (cm^3) of the matrix material (R) sputtered away viz:

$$i_R = \chi (\dot{z} A_e)_R \quad (7)$$

where χ (C/cm^3) is a proportionality constant depending on the ionic yield S_R^+ the sputter rate S_R , the density ρ_R , the mass number M_R and the ion collection efficiency η_R of the matrix (reference) material:

$$\chi (\text{C}/\text{cm}^3) = 10^5 (S_R^+/S_R) (\rho_R/M_R) \eta_R \quad (8)$$

\dot{z} (cm/sec) is the rate of removal of the matrix material; it is proportional⁶ to $j_p = i_p/A_e$. (j_p is the ion current density).

A_e is the bombarded area from which secondary ions are extracted through the diaphragm of the electrode in front of the target.

From a combination of (8), (7) and (6) one finds:

$$c_{\min, M} = \frac{i_{\min, i, M} \cdot c_R}{(\dot{z} A_e \chi)_R S_{\text{rel}}^+} \cdot \frac{100}{a_{i, M}} \quad (12)$$

showing that the material consumption $(\dot{z} A_e)$ is inversely proportional to $c_{\min, M}$. One can on the other hand find from equ. (2) that:

$$c_{\min, M} = \frac{i_{\min, i, M}}{i_p S_M^+ \eta_M} \cdot \frac{100}{a_{i, M}} \quad (12a)$$

One can see from (12a) that the minimum detectable concentration decreases with increasing primary ion current and increasing ion collection efficiency. An increase in the primary ion current density, however,

increases also the rate of removal \dot{z} , which for the analysis of thin films or surface layers should be kept as low as possible. More details will be given below.

III. Experimental determination of S_{rel}^+ for different elements

The concentration c_M of an element can be calculated from equ. (5), having measured $i_{i,M}$ and $i_{i,R}$ and knowing $a_{i,R}$, $a_{i,M}$, c_R and also knowing S_{rel}^+ i.e. knowing S_M^+ (see equ. (3)).

The calculation of ion yields has been described by Anderson¹³⁾. A simple expression for the calculation of the ion yield will be published in the near future¹⁴⁾. Unless the influence of the matrix, especially semi conductors, on the quantities needed to calculate the yield has been sufficiently studied, we prefer to determine the yields from standards of similar composition. Such methods have been successfully used in the earlier days of spectrochemical analysis.

III.1 Description of the experiments

We have used a mass spectrometer from CAMECA, type SMI 300, ¹⁵⁾ in the SIMS mode, to determine the relative yields for positive (S_{rel}^+) and negative (S_{rel}^-) ions. As primary ions Ar^+ and O_2^+ were used. The energy of the primary ions impinging on the target was 5.5 keV when positive secondary ions were measured and 14.5 keV when negative secondary ions were measured. The influence of the matrix on the relative yields was studied for a special case by comparison of the yields from an NBS standard (Fe 465) with the yields from technically pure samples. The minimum detectable concentration in this practical case $c_{min,p}$ was determined and compared with the minimum detectable concentration $c_{min,th}$ found

by extrapolation to low values of the concentration from technically pure samples.

III.2 Results and discussion

In table I some results obtained from an Fe standard (NBS 465) are given. As primary beam Ar^+ ($i_p = 0,5 \mu\text{A}$) was used. In column 2 of table I the ion currents i_M measured for different elements are given. In column 3 the minimum detectable ion currents $i_{\min,p}$ are given. One can see that in some cases (eg. B, Al, P, etc.) the value of $i_{\min,p} = 2 \times 10^{-17} \text{ A}$. This is equal to $i_{\min,th}$ the minimum detectable (theoretical) ion current and is determined only by the background of the detecting system itself (multiplier in DC-mode). A decrease of $i_{\min,th}$ in these cases would result in a lower limit of detection.

For other peaks eg. $^{58}\text{Ni}^+$, the value of $i_{\min,p}$ is much higher than $i_{\min,th}$, due to coincidence with eg. $^{58}\text{Fe}^+$ peaks. A decrease of the limit of detection in these cases is possible only:

- a) by an increase in resolution of the instrument, so that eg. ^{58}Ni and ^{58}Fe are separated due to their mass defect,
- b) in those cases where $i_{\min,p}$ has a high value due to coincidence (cf. remarks in column 5) with cluster ions of the matrix eg.: $^{58}\text{Ni}^+$ and $^{58}\text{Fe}^+$, by a separation of the clusterions from the atomic ions, using a suitable energy filter.

Such a filter, to be incorporated in our mass spectrometer has already been designed¹⁶⁾. Such a separation seems possible as the energy distribution of atomic and clusterions is different, atomic ions having a higher average energy distribution than clusterions^{5,17)}. Similar considerations regarding the separation of molecular and atomic ions have

been reported by Rüdener¹⁸⁾. In conclusion one can say that for (quantitative) analytical work the use of the atomic ion spectrum is advantageous whereas for studies in the chemical structure of samples¹¹⁾ the use of the molecular spectrum is preferable. In columns 6 and 7 of table I the relative yields for some elements in the Fe standard and in technically pure samples are given. One can see that for a few elements the yield is higher in the Fe matrix than in the pure samples. This increase in ion yield, further denoted by matrix effect is still more pronounced in semiconductors (see below). It is ascribed⁶⁾ mainly to an increase in the degree of ionization.

In a previous article⁶⁾ we had suggested to use oxygen as primary ions to increase the ionic yield. Our results obtained by using O_2^+ ($i_p = 1.6 \mu A$) are given in table II. One can see from column 3 that for peaks below mass 50, $i_{min,p}$ is the same as for Ar^+ -primary ions given in table I. The measured ion current for these elements, as can be seen from column 2 has increased at the same time resulting in a lower limit of detection. In other cases however (eg. V^+ , Cr^+ , Ni^+ etc.) $i_{min,p}$ was increased due to an increased contribution of atomic and oxide cluster ions coinciding with these ions.

Characteristic for the mass spectrum obtained when using O_2^+ as primary ions is the increased abundance of oxygen-metal cluster ions. The use of an energy filter for the preferential withdrawal of the cluster ions seems therefore desirable in order to completely use the advantage of the increased ion yield. The difference in the relative yield from the Fe standard and from pure elements is less pronounced than in the case of Ar^+ bombardment.

Table III compares some results obtained from a study of the positive and the negative spectra, obtained by O_2^+ ion bombardment. One can see that for some elements the limit of detection can be strongly decreased when using the oxygen-metal cluster ions. As already discussed in previous papers^{19,11)} these cluster ions are characteristic for metal oxides, which give a high yield especially in the negative ion spectrum.

It has already been emphasized^{6,19,20)} that the interpretation of secondary ion mass spectra cannot be done without the use of the negative ion spectra. As follows from the above results the absolute negative ion yield for some metal oxides is even higher than the absolute positive ion yield for the pure metals, resulting in a lower value of $c_{min,p}$.

III.3 Ion yield in semiconductors

The matrix effect i.e. the increase of the ion yield of an element present as dope in a given matrix as compared to its yield when present in 100 % concentration, is still more pronounced in semiconductors that in the example of Fe as discussed above. We have eg. found an increase in the yield of Al in SiC by a factor of 100 and of In in Ge and CdS by a factor of at least 100.

IV. Thin film analysis

We have already discussed the decrease in the limit of detection by using O_2^+ instead of Ar^+ ions. Another possibility (cf. equ. 12a) is the increase of the collection efficiency of the mass spectrometer, as described by Rüdener²¹⁾. The last possibility is to use a larger primary ion current density. This gives no considerable pro-

blems for the analysis of sufficiently thick (bulk) material.

When analysing thin films or even monolayers the primary requirement, however, is to keep the rate of removal \dot{z} as low as possible. This requirement, implying the use of low primary ion current densities is contradictory to the requirement for a low limit of detection.

This is illustrated by results obtained when studying a 2000 Å Ti-oxide layer vacuum deposited onto aluminium. We have used (see table IV, column 5) relatively small (as compared to bulk analysis) ion current densities to keep the rate of erosion \dot{z} at about 0.6 Å/sec, resulting in a limit of detection of 0.4-4 ppm depending as reported by Benninghoven¹⁰⁾ for the detection of Mo-oxide, using the Static Secondary Ion Mass Spectrometry (SSIMS) mode. Although the limit of detection in both cases is approximately the same, the two methods show some typical differences (see table IV):

Compared to our SIMS-mode the SSIMS-mode is more or less non destructive ($\dot{z} = 2 \times 10^{-12}$ Å/sec). The total amount of material used ($\dot{z} A_e$) shows less difference, as Benninghoven uses a much larger area (0.1 cm²) than we did (7 x 10⁻⁴ cm²). To give an idea of the waste of material in secondary ion mass spectrometry the number χ of positive matrix ions M_i measured at the collector per sputtered matrix particle must be determined:

The values of χ have been determined as follows:
First we define χ' for the matrix material as:

$$\begin{aligned} \kappa' &= \frac{\text{number of sputtered particles}^{+)} }{\text{number of primary ions}} . \\ &\cdot \frac{\text{number of emitted positive matrix ions}}{\text{number of sputtered particles}} . \\ &\cdot \frac{\text{number of positive matrix ions at the collector}}{\text{number of emitted positive matrix ions}} = \\ &= \frac{\text{number of positive matrix ions at the collector}}{\text{number of primary ions}} \end{aligned}$$

If we denote:

S_R = (number of matrix particles sputtered)/(number of primary ions) = sputtering yield of the matrix.

S_R^* = (number of positive matrix ions emitted)/(number of sputtered particles) = degree of ionisation of the sputtered matrix particles.

η = (number of positive matrix ions collected)/(number of positive matrix ions emitted).

S_R^+ = ionic yield for the matrix material, we can write:

$$\kappa' = S_R \cdot S_R^* \cdot \eta \quad (13)$$

$$\text{or} \quad \kappa' = S_R^+ \cdot \eta \quad (13a)$$

$$\text{or} \quad \kappa' = S_R \cdot \chi \quad (13b)$$

From equ. (13a), from equ. (2a) and considering that $c_R \approx 1$ it follows that κ' can be determined as:

$$\kappa' = \frac{i_{i,R}}{i_p} \cdot \frac{100}{a_{i,R}} \quad (14)$$

⁺⁾ Sputtered particles include: neutrals and positive molecular and cluster-ions of the matrix and impurity material. Negative ions are not able to leave the target during the bombardment in our mass spectrometer due to the polarity chosen for the extraction of the positive ions. Taking $c_R \approx 1$, the contribution of the impurity material can be neglected.

The number χ of secondary ions collected per sputtered matrix particle found from (13) and (13b) is:

$$\chi = S_R^* \eta \quad (15)$$

or from (13b) and (14):

$$\chi = \frac{\chi'}{S_R} = \frac{i_{i,R}}{i_{p,R}} \cdot \frac{100}{a_{i,R}} \quad (15a)$$

The sputter yields S_R = (sputtered matrix particles)/ (number of imping ions can be determined from²²⁾ as:

$$S_R = \frac{z \text{ (cm/sec)}}{j_p \text{ (A/cm}^2\text{)}} \cdot 10^5 \cdot \frac{\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}}{M} \quad (16)$$

The rate of removal z of matrix material was measured from the depth of the crater after a given time of bombardment with a given primary ion current density j_p .

We have found for O_2^+ ions (energy 5.5 keV, angle of incidence 45°) on pure samples of Cu: $S_{Cu} = 3$, Si: $S_{Si} = 3$, Ti-oxide : $S_{Ti} = 1.8$. Values of χ are given in table IV. If η were known we could also determine the degree of ionization S^* from equ. (15). It is known²³⁾ however, that the ion collection efficiency for different masses when scanning the magnetic field are the same within a factor two. We therefore may write:

$$\eta_{Cu} = \eta_{Si} = \eta_{Ti} \quad (17)$$

It then follows from equ. (15) that the ratio of the degree of ionization for e.g. Cu and Ti are equal to the ratio of the χ values given in table IV. This is in good agreement with results of Benninghoven²⁴⁾ who has directly measured a degree of ionization $S_{Ti}^* \approx 1$ from Ti-oxide bombarded with 3 keV, Ar^+ ions and of Beske²⁵⁾ who has measured $S_{Cu}^* = 4 \times 10^{-3}$, for 12 keV, Ar^+ -ions.

Moreover one can estimate η_{\min} , the minimum value of η considering that $S^* \leq 1$. From equ. (15) we find for $S^* = 1$: $\eta_{\min} = \chi$. If we further postulate that $\eta = \eta_{\min}$, our values for S^* given in table IV even agree in absolute value with the ones of Benninghoven²⁴⁾ and Beske²⁵⁾. Unless however, we have determined the actual value of η in our instrument we consider our S^* values as relative.

V. Secondary Ion Imaging Mass Spectrometry (SIIMS)

Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) can be used for a depth analysis of solids. In this mode the sample is continuously bombarded with ions, and the secondary ion current of a given element is recorded as a function of time. As an example the depth profile, obtained²⁶⁾ by SIMS of $_{11}\text{B}$ implanted in a Si single crystal is shown in the following figure 1. As one can see the SIMS profile is in good agreement with the charge carrier profile. From the good agreement between the SIMS profile and the charge carrier profile one can conclude that the basic requirement for SIMS depth analysis is satisfied viz. that the element under consideration is homogeneously distributed in planes parallel to the original surface.

In figure 2 the Na^+ ion current as a function of time from an aluminium target is shown. Assuming the same homogeneous distribution in planes parallel to the original surface this curve should be interpreted as the Na concentration profile in Al. SIIMS has been used to check the validity of the above assumption in this case. From the next figure, showing the Na distribution across the surface, one can see that Na is present only on certain parts of the target surface. The next figure taken after some more ion bombardment explains the decrease in the Na^+ peak: the area covered by Na is diminished,

but the intensity of the Na line on the remaining spots stays the same as in beginning. The decrease of the Na^+ -peak in fig. 2 must therefore be interpreted as a decrease in the area covered with Na the remaining spots giving the same secondary ion current density as in the beginning.

This example illustrates the support which the SIIMS-mode gives to the general SIMS-method during the analysis of thin layers.

Note added in proof:

The abbreviations SSIMS, DSIMS, SIIMS and SIMMS useful in writing give trouble in the pronunciation. We therefore propose to use only the abbreviation "SIMS" preceded by the indication of the special mode viz.: "static SIMS", "dynamic SIMS", "microprobe SIMS" and "imaging SIMS".

References

- ¹ R.F.K. Herzog and F. Viehböck, Phys. Rev. 76 (1949), 855
- ² R. Honig, Advances in Mass Spectrometry, J.D. Waldon ed. Pergamon Press, London 1959, p. 162
- ³ A. Benninghoven, Ann. Physik, 15 (1965), 113
- ⁴ H. Beske, Dissertation, Univ. Mainz, 1966
- ⁵ R.F.K. Herzog, W.P. Poschenrieder, F.G. Rüdenauer and F.G. Satkiewicz, 15th Annual Conf. Mass. Spectr. and Allied Topics, (ASTM E-14), Denver, Col., 1967, p. 301
- ⁶ H.W. Werner, in Dev. Appl. Spectroscopy, Vol. 7A, E.L. Grove and A.J. Perkins, Eds., Plenum Press, New York, 1969, pp. 243, 247
- ⁷ A. Benninghoven, Zs. f. Phys. 199 (1967), 141
- ⁸ H.J. Liebl and R.F.K. Herzog, J. Appl. Phys. 34 (1963) 2893
- ⁹ R. Castaing and G. Slodzian, J. de Microscopie 1 (1962), 395
- ¹⁰ A. Benninghoven, Surface Science 28 (1971) 541

- 11 H.W. Werner, H.A.M. de Grefte and J. van den Berg, paper presented at the Spring Meeting of the German Physical Society, Regensburg, 1972, to be published in Radiation Effects
- 12 H.W. Werner, to be published in Vacuum
- 13 J.A. Anderson, Int. J. Mass.Spectrom. Ion Phys. 3, (1970) 493
- 14 J.M. Schroeer, to be published in Surface Science (Proceedings of the Second International Symposium on Surface Physics, 1972, Enschede, The Netherlands)
- 15 J.M. Rouberol, J. Guernet, P. Deschamps, J.P. Dagnot et J.M. Guyon de la Berge, Proceedings of the 5th International Congress on X-Ray Optics and Microanalysis, Tübingen 1968, G. Möllenstedts and K.N. Gaukler eds., Springer Verlag, Berlin)
- 16 J.M. Rouberol, Private communication
- 17 A. Benninghoven, Ann. d. Physik, 7, 113 (1965)
- 18 F. Rüdénauer, Paper presented at the Spring Meeting D.P.G., Regensburg 1972
- 19 A. Benninghoven, Zs. f. Natf. 240, 859 (1969)
- 20 Ch. A. Evans, Jr., Advances in Mass Spectrometry, Vol. 5, A. Quayle ed., The Inst. of Petroleum, London 1971, p. 436
- 21 F. Rüdénauer, Int. I. Mass Spectr. Ion Phys., 6, 309 (1971)
- 22 H.W. Werner and H.A.M. de Grefte, Vakuumtechn. 17, 37 (1967)
- 23 G.P. Barnard, Modern Mass Spectrometry, The Institute of Physics, London, 1953, pp. 69
- 24 A. Benninghoven, submitted to Physics Letters
- 25 H. Beske, Z. f. Natf. 190, 1627 (1964)
- 26 W.K. Hofker, H.A.M. de Grefte, P.D. Oosthoek and H.W. Werner, to be published in Radiation Effects
- 27 F. Gaukler, in Beiträge zur Elektronenoptischen Direktabbildung von Oberflächen (BEDO), Pfefferkorn Hrsg., Münster, Vol. 4/1 (1972), Vol. 5 (1973)

Captions to tables

- Table I: Minimum detectable concentrations in NBS standard (Fe 465) bombarded with Ar^+ ($i_p = 0.5 \mu\text{A}$, energy $E = 5.5 \text{ keV}$), when using the positive secondary ions. Comparison of the relative yields in NBS 465 and pure samples ($S_{\text{rel,Fe}}^+ = 1$).
- Table II: Minimum detectable concentrations in NBS standard (Fe 465) bombarded with O_2^+ ($i_p = 1.6 \mu\text{A}$, energy $E = 5.5 \text{ keV}$), when using the positive secondary ions. Comparison of the relative yields in NBS 465 and in pure samples ($S_{\text{rel,Fe}}^+ = 1$).
- Table III: Minimum detectable concentrations of elements in an NBS standard (Fe 465) bombarded with O_2^+ ($1.6 \mu\text{A}$, energy $E = 5.5 \text{ keV}$ for pos.sec. ions and 14.5 keV for neg.sec. ions). Comparison of values obtained when using the positive secondary (atomic) ions and negative secondary (metal oxygen) cluster ions. For comparison values obtained when bombarding with Ar^+ (see table I) and using pos.sec. ions are given in parenthesis.
- Table IV: Comparison between experimental conditions in SSIMS and SIMS. Values for χ , the number of matrix ions at the collector per sputtered matrix particle and values for the degree of ionization S^* , obtained by O_2^+ -ion bombardment ($E = 5.5 \text{ keV}$) are also included.

Captions of figures

- Fig. 1: B profile in a Si single crystal. Comparison of results obtained with SIMS and by measuring the charge carrier concentration²⁶⁾. To obtain a flat bottom of the bombarded area the ion beam i_p is scanned across a large area. Secondary ions i_s are extracted only from a small part A_e of the bombarded area.
- Fig. 2: Na^+ -ion current as a function of time obtained by SIMS.
- Fig. 3: Na^+ ion image from the same sample as in figure 2 obtained by SIIMS at time $t = t_1$.
- Fig. 4: As figure 3 but at time $t = t_2$.

Table I NBS - Fe 465 standard ; Primary ions Ar^+ ; Secondary ions: positive.

Element (Isotope M)	i_M [A] for isotope M	$i_{\min,p}$ [A]	$C_{\min,p}$ [ppm]	Remark	S^+ rel (Fe 465)	S^+ rel (pure element)
B (11)	—	2×10^{-17}	—	$i_M < i_{\min,p}$		
Al (27)	8.5×10^{-15}	2×10^{-17}	9		9.1	12
P (31)	—	2×10^{-17}	—	$i_M < i_{\min,p}$		
Ti (48)	1×10^{-14}	2×10^{-17}	4.6		25	0.9
V (51)	7×10^{-17}	2×10^{-17}	6		13.3	1.3
Cr (52)	$\approx 2 \times 10^{-17}$	2×10^{-17}	≈ 45		2.3	
Ni (58)	—	1×10^{-16}	—	Fe, TiC		
Ni (60)	—	3×10^{-16}	—	coincidence		
Co (59)	—	5×10^{-17}	—	TiC - coin.		
Mo (98)	—	1×10^{-16}	—	Ti ₂ - coin.		
Ag (107)	—	1×10^{-16}	—	TiFe, TiC - coin.		
W (182)	—	2×10^{-17}	—	$i_M < i_{\min,p}$		

Table II NBS 465 standard ; Primary ions O^+ ($i = 1.6 \mu\text{A}$), sec. ions: positive.

Element (Isotope M)	i_M [A] for isotope M	$i_{\min,p}$ [A]	$C_{\min,p}$ [ppm]	Remark	S^+ re (Fe 465)	S^+ rel (pure element)
B (11)	$\approx 3 \times 10^{-17}$	2×10^{-17}	4		2.8	
Al (27)	2.4×10^{-13}	2×10^{-17}	0.03		230	70
P (31)	$\approx 2 \times 10^{-17}$	2×10^{-17}	140		0.3	
Ti (48)	4×10^{-13}	2×10^{-17}	0.1		100	4.2
V (51)	2×10^{-15}	$\approx 5 \times 10^{-17}$	≈ 0.5	tail from Ti^+	35.5	7.5
Cr (52)	2×10^{-15}	$\approx 5 \times 10^{-17}$	1.2	foot from Fe^+	19	2.5
Ni (58)	—	—	—	Fe^+ , TiC, TiO	—	0.31
Ni (60)	—	—	—	coincidence		
Co (59)	—	$\approx 5 \times 10^{-16}$	—	TiC - coin.		
Mo (92)	—	1×10^{-16}	—	Ti ₂ , TiO ₃ - coin.		
Ag (107)	—	5×10^{-16}	—	TiFe, Ti ₂ C - "		
W (182)	—	—	—	Fe_3O , F_3OH - "		

Table III C-min,p obtained from pos. and neg. ions

Element	Positive sec. ions		Negative sec. ions	
	Ion used	$c_{\min,p}$ [ppm]	Ion used ¹⁾	$c_{\min,p}$ [ppm]
Al	Al^+	(9) 0.03	AlO_2^-	0.5
Ti	Ti^+	(4.6) 0.1	TiO_3^-	4.6
Cr	Cr^+	(45) 1.2	CrO_3^-	7
Si	Si^+	(CO, N ₂ -coinc)	SiO_3^-	0.2
P	P^+	140	PO_3^-	0.15
Ni	Ni^+	Fe-coincid.	NiO_2^-	62
Ta	Ta^+	$i_M < i_{\min,p}$	TaO_3^-	0.6
W	W^+	$i_M < i_{\min,p}$	WO_3^-	0.3

Table IV	Benninghoven (SSIMS)	This paper (SIMS)			
	Mo-oxyde (monolayer)	Cu (bulk)	Si (bulk)	Ti-oxyde (2000 Å)	
Prim. ion current density j_P [A/cm ²]	10^{-9} - Ar^+	4×10^{-4} - O_2^+	4×10^{-4} - O_2^+	3×10^{-5} - O_2^+	
Area used A_e [cm ²]	0.1	7×10^{-4}	7×10^{-4}	7×10^{-4}	
Erosion rate \dot{z} [cm/sec]	$\approx 2 \times 10^{-12}$	8×10^{-8}	8×10^{-8}	6×10^{-9}	
Mater. used: $\dot{z} A_e$ [cm ³ /sec]	$\approx 2 \times 10^{-13}$	6×10^{-11}	6×10^{-11}	4×10^{-12}	
$c_{\min}^{3)}$ [ppm] 3×10^{17} A at i_{\min} 3×10^{18} A	$\approx 10^4$ (3×10^{21} A: ≈ 1)	200 20	10 1	4 0.4	
$X = (i_R/i_P S)^{1)}$		$\approx 2 \times 10^{-7}$	$\approx 3 \times 10^{-6}$	$\approx 2 \times 10^{-4}$	
Degree of ionization $S^* = S^+/S$		$\approx 10^{-3 2)}$	$\approx 10^{-2 2)}$	$\approx 1^{2)}$	

1) $X = (\text{Nbr ions at coll.}) / (\text{Nbr. matrix particles sputtered})$ 3) $c_{\min} = (i_{\min}) / (i_M(c=1))$ 2) Assuming $\eta_{\text{Cu}} = \eta_{\text{Si}} = \eta_{\text{Ti}} = 2 \times 10^{-4}$

Fig. 1

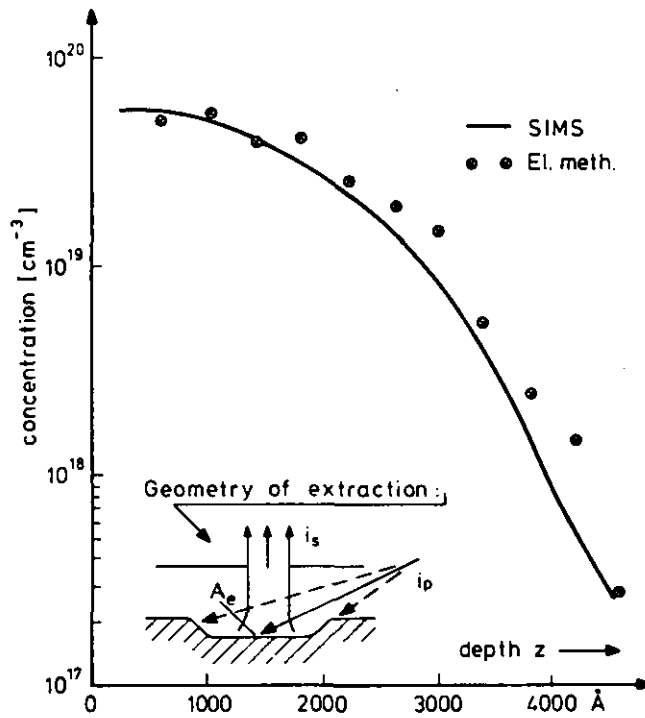
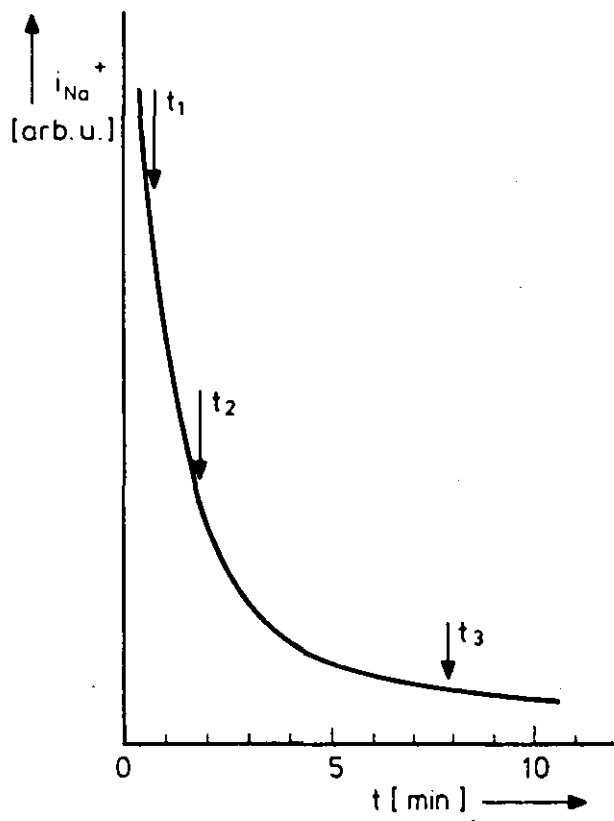


Fig. 2



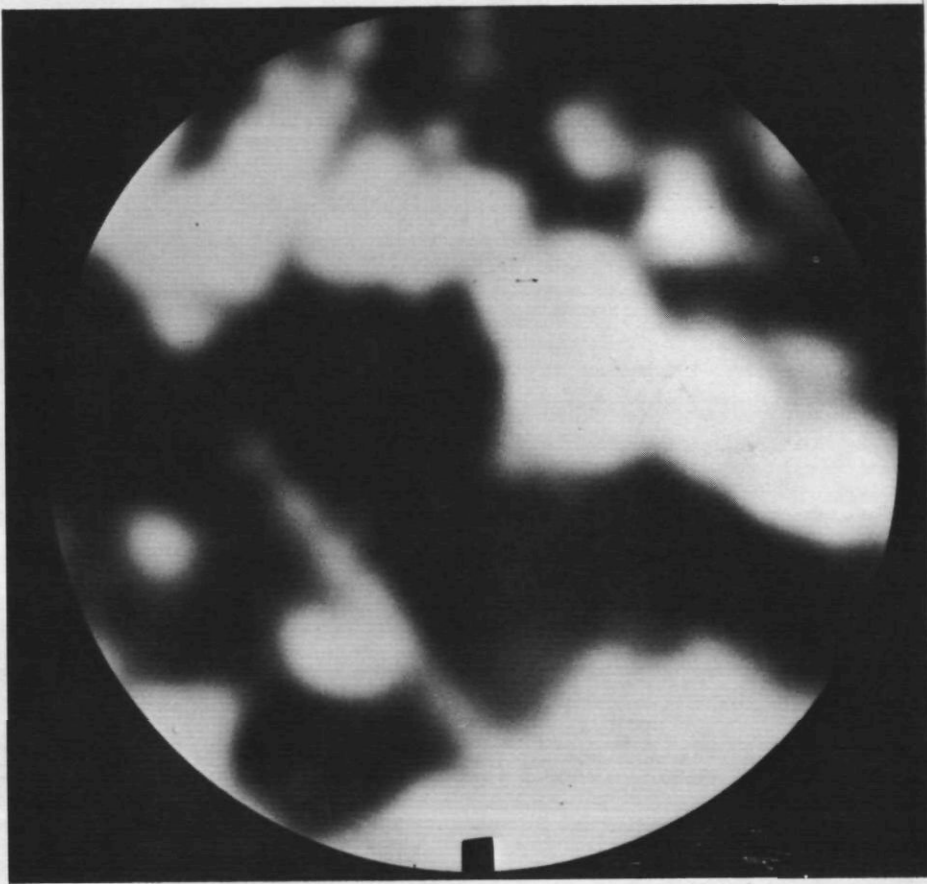


Fig. 3

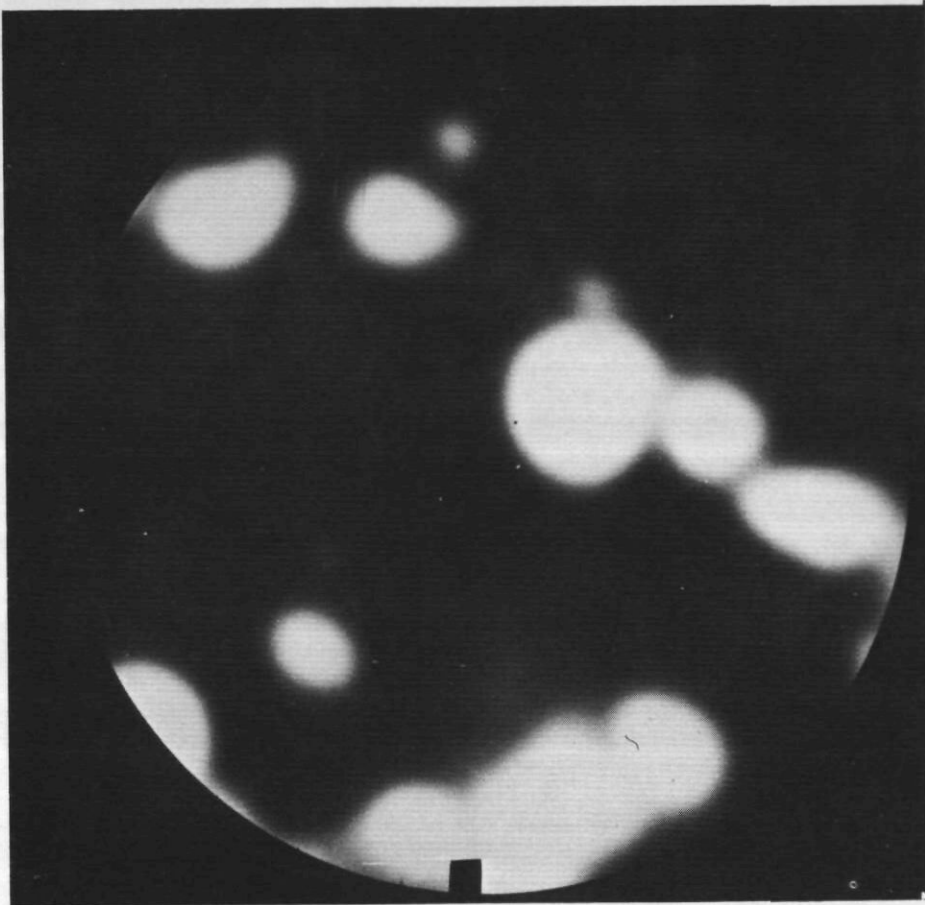


Fig. 4

Anwendungen der Sekundärionen-Massenspektrometrie zur
Monolagenanalyse und zum Nachweis von Verbindungen.

A.Benninghoven und L.Wiedmann

I.Physikalisches Institut der Universität Köln
D - 5000 Köln 41, Universitätsstr. 14

Abstract.

By combination of very small primary ion current densities (10^{-9} A/cm²), a large target area (0.1 cm²), ultra-high vacuum conditions (10^{-10} torr range), and low detection limits (single-ion counting technique for the secondary ions), the secondary ion emission of an individual uppermost monolayer of a solid can be observed for several hours before a considerable fraction of this layer has been removed by the primary ion bombardment.

This "static method of secondary ion mass spectrometry" (static SIMS) is shown to be a powerful tool for the analysis of the original first monolayer of a solid and for the investigation of chemical reactions at the surface of a solid, as for example the surface oxidation of metals.

Compared with other methods of surface analysis in the monolayer range, the major advantages of SIMS are the following: detection of chemical compounds, detection of hydrogen and its compounds, isotope separation, and detection of changes in the concentration within the first monolayers.

1. Einleitung.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften einer Festkörperoberfläche werden von ihrer Zusammensetzung im Bereich der obersten Atomlagen bestimmt. Ein Verfahren zur Oberflächenanalyse, das eine umfassende Information über diese Eigenschaften liefert, sollte daher folgende Forderungen erfüllen:

1. Anwendbarkeit auf beliebige Proben
2. Informationstiefe im Bereich einer Monolage
3. Nachweis von Elementen und Verbindungen
4. Trennung von Isotopen
5. Hohe Empfindlichkeit
6. Hohes Auflösungsvermögen
7. Keine Diskriminierung bestimmter Komponenten
8. Keine Beeinflussung der Oberfläche durch den Analysenvorgang selbst

Kein Verfahren zur Oberflächenanalyse kann alle diese Forderungen erfüllen. Im Vergleich zu anderen Verfahren wie z.B. der Auger - Elektronen - Spektroskopie (AES) (1), der Photoelektronen - Spektroskopie (ESCA) (2,3) oder der Ionenrückstreuung (ISS) (4) besitzt die Sekundärionen - Massenspektrometrie (SIMS) (5-8) jedoch folgende Vorteile:

1. Direkter Nachweis von chemischen Verbindungen
2. Nachweis von Wasserstoff und seinen Verbindungen
3. Trennung von Isotopen
4. Hohe Empfindlichkeit für viele Elemente und Verbindungen

Ein Nachteil des Verfahrens ist die unterschiedliche Nachweissensitivität für die einzelnen Elemente und Verbindungen (9). Für eine genaue quantitative Analyse ist es daher notwendig, zusätzlich andere Methoden zur Eichung hinzuzuziehen.

Die Sekundärionen - Massenspektrometrie ist von Natur aus ein destruktives Verfahren, da die Oberfläche während des zur Analyse erforderlichen Ionenbeschusses kontinuierlich abgetragen wird. Daher eignet sich SIMS sehr gut zur Bestimmung von Konzentrationsprofilen, insbesondere auch in dünnen Schichten (10 - 14). Bei den bisher üblichen Primärionen-Stromdichten erfolgt der Abbau einer Monolage in Zeiten unter 1 sec. Trotz

dieser kurzen Lebensdauer der obersten Monolage können mit der dynamischen Methode Reaktionen der Oberfläche mit der umgebenden Gasphase beobachtet werden, indem durch genügend hohen Druck des Reaktionsgases ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Zerstäubung und Erneuerung der Oberfläche hergestellt wird (15 - 17).

Erst die statische Methode der Sekundärionen-Massenspektrometrie (7,8,18) macht es jedoch möglich, die oberste Monolage eines Festkörpers nahezu störungsfrei zu beobachten. Der vorliegende Vortrag befaßt sich mit der Anwendung dieser statischen Methode auf die Analyse der ursprünglich obersten Monolage eines Festkörpers sowie auf die Untersuchung der durch Oberflächenreaktionen hervorgerufenen Änderungen in der Zusammensetzung einer Festkörperoberfläche.

2. Grundlagen der Sekundärionenemission.

Der Ionenbeschuß einer Festkörperoberfläche und die dadurch hervorgerufene Sekundärionenemission stellen einen komplizier-

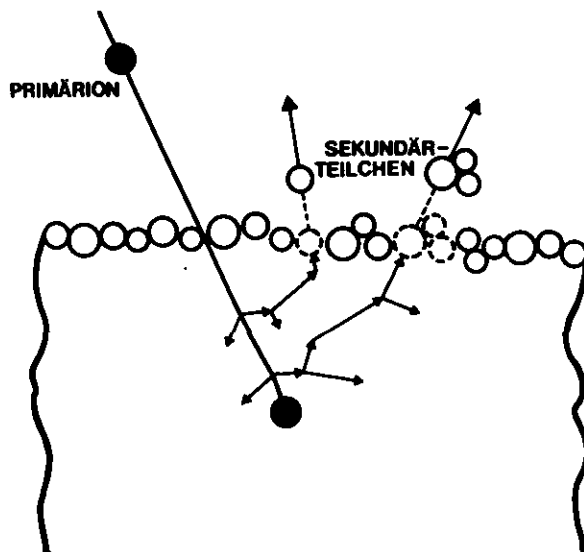


Fig. 1: Energieübertragung vom einfallenden Primärion auf das emittierte Sekundärteilchen (schematisch).

ten Gesamtvorgang dar, den man vereinfacht in drei Schritte zerlegen kann (19): die Impulsübertragung, die Ionisierung und die Entfernung des Ions von der Oberfläche. Fig. 1 zeigt ein schematisches Modell der Impulsübertragung (7). Das zum Beschuß verwendete Primärion dringt, sofern es nicht an der Oberfläche reflektiert wird, bis zu einer Tiefe von einigen Atomlagen in den Festkörper ein. Dabei gibt es nahezu seine gesamte Energie an die Gitteratome ab. Ein Teil dieser Energie kann durch Stoßprozesse im Gitter mit einer in den Außenraum weisenden Impulsrichtung auf ein Oberflächenteilchen übertragen werden. Überschreitet die übertragene Energie einen bestimmten Wert, dann wird ein solches Teilchen im neutralen oder geladenen Zustand emittiert. Die Ionisierung kann durch verschiedene Prozesse erfolgen. Zu besonders hohen Ausbeuten an geladenen Teilchen führt die Aufspaltung chemischer Bindungen, insbesondere von Ionenbindungen (Stoßdissoziation) (19,20). Nahe der Oberfläche kann ein gebildetes Sekundärion durch Elektronenaustausch mit dem Festkörper rückneutralisiert werden. Dieser Prozeß der Rückneutralisierung soll hier nicht näher behandelt werden, zumal er zum gegenwärtigen Zeitpunkt keineswegs voll verstanden wird.

Informationsträger bei der Sekundärionen-Massenspektrometrie sind die von der Oberfläche emittierten positiven und negativen Sekundärionen (5,21), die durch Ionisierung sowohl von Einzelatomen als auch von Molekülen oder Molekülbruchstücken entstanden sein können. Tritt ein aus mehreren Atomen zusammengesetztes Sekundärion auf, so müssen diese sich an der Oberfläche auf benachbarten Plätzen befunden haben (22). Man erhält also insbesondere aus Molekülionen direkte Informationen über die Natur der an der Oberfläche vorliegenden chemischen Verbindungen, und zwar sind diese um so aussagekräftiger, je größer das emittierte Bruchstück ist. Allerdings darf aus dem Auftreten eines Molekülions $A_x B_y C_z \dots^+$ nicht geschlossen werden, daß die Oberfläche die stöchiometrische Zusammensetzung $A_x B_y C_z \dots$ besitzt, da aus derselben Parentstruktur Bruchstücke verschiedener stöchiometrischer Zusammensetzung emittiert werden können.

3. Die statische Methode der Sekundärionen-Massenspektrometrie.

Wie bereits in der Einleitung ausgeführt, ist die Sekundärionen-Massenspektrometrie grundsätzlich ein destruktives Verfahren, d.h. während des Ionenbeschusses wird die Oberfläche abgebaut. Um die entscheidende Bedingung des statischen Verfahrens zu erfüllen - die Lebensdauer einer Monolage soll groß sein gegenüber der Beobachtungszeit - muß die Primärionenstromdichte gegenüber der dynamischen Methode um mehrere Größenordnungen gesenkt werden. Bei der von uns normalerweise verwendeten Primärionenstromdichte von 10^{-9} A/cm^2 beträgt die mittlere Lebensdauer einer Monolage mehr als 10^4 sec , d.h. mehrere Stunden.

Bei der Untersuchung einer Oberfläche wird man im allgemeinen das Sekundärionenspektrum über einen größeren Massenbereich aufnehmen. Bei den von uns verwendeten Massenspektrometern benötigt man etwa 200 sec zum Registrieren des Massenbereichs 12 - 120. Bei der Aufnahme eines solchen Spektrums wird daher weniger als 1% einer Monolage zerstäubt. Bei der Beobachtung einer einzelnen Massenlinie - etwa beim Studium von Oberflächenreaktionen - genügen häufig Gesamtbeschußzeiten unter 10 sec. Dann sinkt der während einer Messung zerstäubte Bruchteil einer Monolage unter 10^{-4} .

Bei der statischen Methode der Sekundärionen-Massenspektrometrie soll die oberste Monolage des Festkörpers während der Beobachtung möglichst unverändert bleiben. Das setzt neben einer niedrigen Zerstäubung auch voraus, daß die oberste Monolage nicht durch einfallende Teilchen aus der Gasphase verändert wird. Die zu untersuchende Oberfläche muß sich daher im allgemeinen im Ultrahochvakuum befinden. Bei der Untersuchung von Oberflächenreaktionen ist insbesondere darauf zu achten, daß der Partialdruck derjenigen Restgaskomponenten klein ist, die chemische Reaktionen mit der jeweils vorliegenden Festkörperoberfläche ausführen können.

Die Primärionenstromdichte liegt bei dem statischen Verfahren in der Größenordnung von 10^{-9} A/cm^2 . Dementsprechend niedrig

sind die zu messenden Sekundärionenströme. Trotz einer relativ großen Targetoberfläche von ca. $0,1 \text{ cm}^2$ ergeben sich typische Sekundärionenströme von 10^{-16} A oder darunter. Bei der statischen Methode kommt daher zur Messung der Sekundärionenströme nur der Einzelnachweis von Ionen in Frage.

4. Analyse der obersten Monolage eines Festkörpers.

Fig. 2 zeigt das positive und negative Sekundärionenspektrum der ursprünglichen Oberfläche eines Molybdäntargets (7). Die Spektren wurden bei einem Restgasdruck unter 10^{-9} Torr aufgenommen, dem ein Argon-Partialdruck von 10^{-7} Torr überlagert war. Vor dem Einbau in die Targetkammer des Massenspektrometers wurde das Target mit Trichloräthylen und destilliertem Wasser gereinigt. Ein auf diese Weise vorbehandeltes Metalltarget ist praktisch immer mit einer mehrere Monolagen dicken Oxyd- und Kontaminationsschicht bedeckt.

Im positiven Sekundärionenspektrum findet man daher neben den Ionen H^+ , H_2^+ und H_2O^+ mit relativ hoher Intensität auch Sekundärionen der allgemeinen Zusammensetzung C_mH_n^+ , die im Spektrum auffällige Gruppen bilden. Von solchen Kohlenwasserstoffgruppen überlagert erscheinen außerdem die Sekundärionengruppen Mo^+ und MoO^+ . Die einzelnen Molybdänisotope und ihre relative Häufigkeit sind im Sekundärionenspektrum deutlich sichtbar. Dadurch wird die Zuordnung der Linien im Massenbereich 92 - 100 und 108 - 116 zu den Ionen Mo^+ und MoO^+ sowie ihre Unterscheidung von den sie teilweise überlagernden Kohlenwasserstoffgruppen erst mit Sicherheit möglich.

Auch im negativen Sekundärionenspektrum findet man zahlreiche Sekundärionen, die auf Kohlenwasserstoffverbindungen in der oberflächlichen Kontaminationsschicht zurückzuführen sind. Intensivste negative Sekundärionen sind H^- , O^- und OH^- . Mit ebenfalls relativ hoher Intensität treten die Ionen NO_3^- und NO_2^- auf, die von Nitratkomplexen in der Kontaminationsschicht verursacht werden. Als oxydspezifische negative Sekundärionen findet man MoO_2^- , MoO_3^- und MoO_4^- .

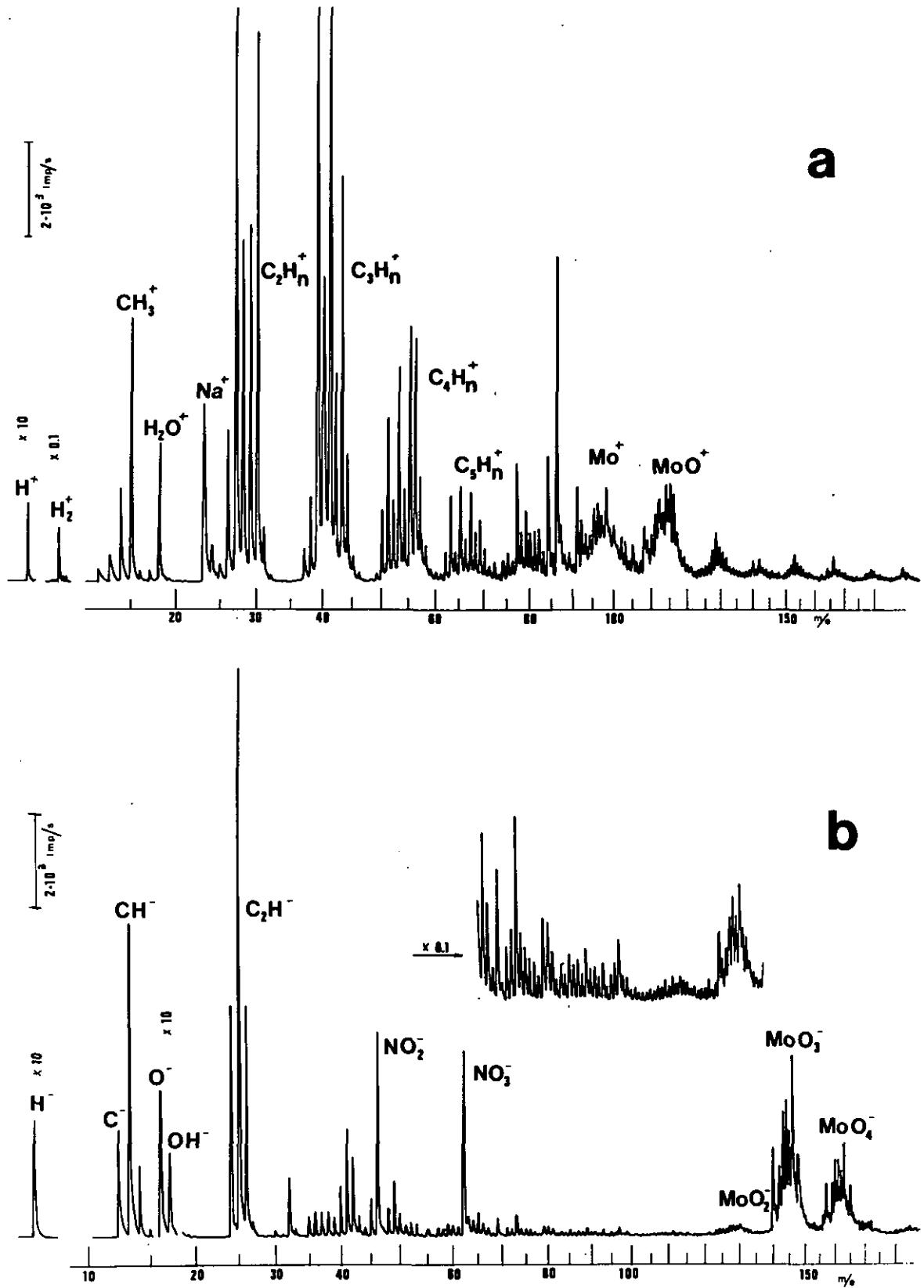


Fig. 2: Positives und negatives Sekundärionenspektrum der obersten Monolage einer Molybdänoberfläche (statische Messung).

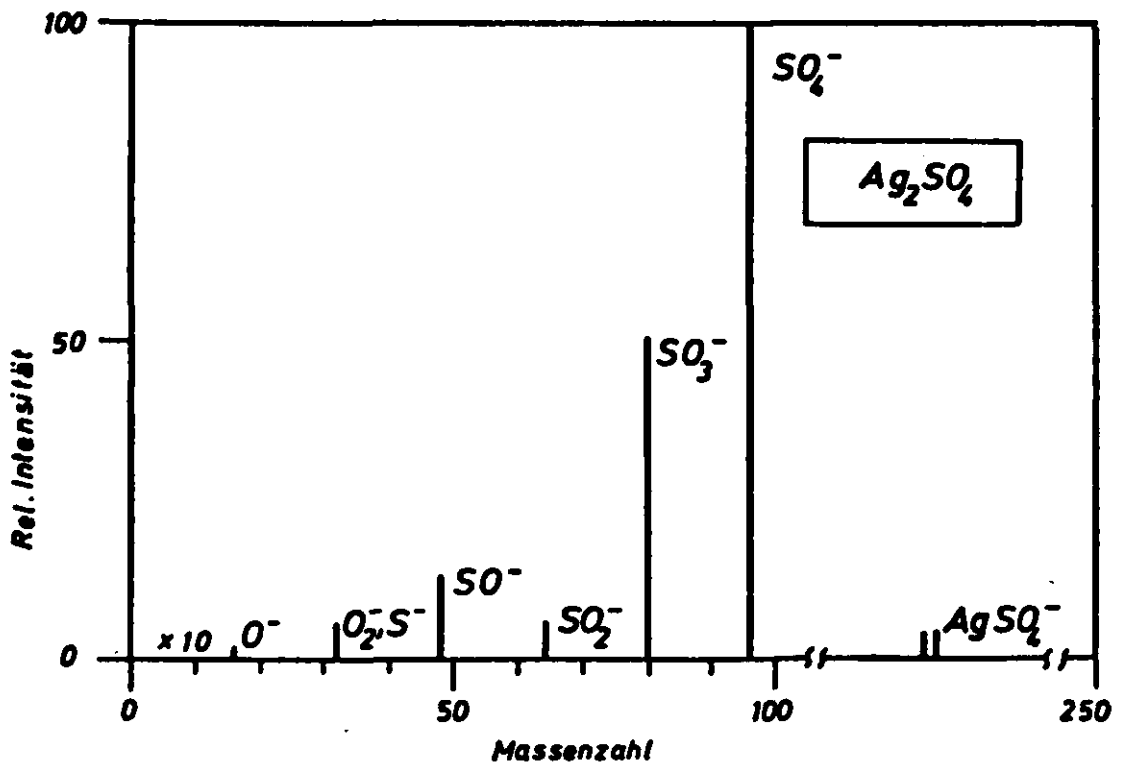
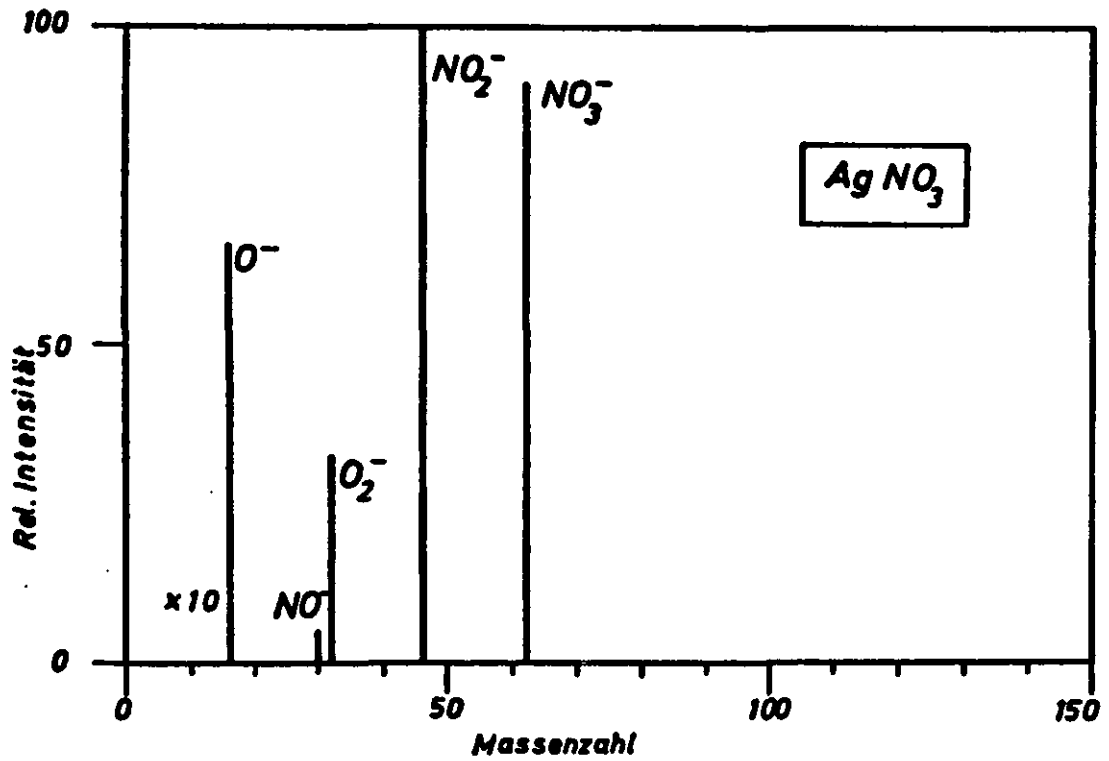


Fig. 3: Intensität der von verschiedenen Verbindungen mit ausgeprägter Ionenbindung emittierten negativen Sekundärionen.

Fig. 3 zeigt die negativen Sekundärionenspektren zweier Verbindungen mit ausgeprägter Ionenbindung (AgNO_3 und Ag_2SO_4) (23). In Übereinstimmung mit dem Modell der besonders starken Ionisierung der von solchen Verbindungen emittierten Sekundärteilchen durch Aufspaltung der Ionenbindung (19, 20) tritt der Anionen-Parentpeak (NO_3^- bzw. SO_4^-) mit großer Intensität auf. Daneben werden stets auch negative Fragmentionen des Anionenkomplexes emittiert. Positive Sekundärionen des Anionenkomplexes wurden dagegen nicht beobachtet. Die absolute Ausbeute (Zahl der emittierten Sekundärionen pro einfallendem Primärteilchen) kann für Verbindungen mit stark ionischem Bindungscharakter die Größenordnung 1 erreichen (24).

5. Abtragung monomolekularer und mehrere Monolagen dicker Schichten durch Ionenbeschuß.

Zusätzliche Information über die Zusammensetzung der obersten Monolagen eines Festkörpers erhält man bei ihrer kontrollierten Zerstäubung durch Ionenbeschuß und gleichzeitiger Messung der Intensität von charakteristischen Sekundärionen (18, 25). Nimmt man an, daß die obersten Monolagen eines Festkörpers nur aus einer Atomart bestehen, nur einzelne Atome bei der Zerstäubung emittiert werden, die Emission nur aus der momentan obersten Atomlage erfolgt, die Primärionen statistisch verteilt mit einer räumlich und zeitlich konstanten Stromdichte auf die beschossene Fläche auftreffen und die Intensität der charakteristischen Sekundärionen der jeweiligen Bedeckung mit der diese Ionen emittierenden Schicht proportional ist, so findet man für die Sekundärionenintensität zur Zeit t (25):

$$I(t) = I(0) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\hat{t}}\right) \quad (1)$$

mit:

$$\hat{t} = \frac{S_0}{S \cdot v} \quad (2)$$

Dabei bedeuten:

- \hat{t} = Mittlere Lebensdauer einer Monolage
 S_0 = Teilchenflächendichte in der geschlossenen Monolage
 S = Zerstäubungsrate (Zahl der zerstäubten Sekundärteilchen pro einfallendem Primärion)
 v = Teilchenstromdichte der Primärionen

Für den Intensitätsverlauf der Sekundärionenemission während des Abbaus einer mehrere Monolagen dicken Schicht erhält man mit den gleichen Annahmen (25 - 27):

$$I(t) = I(0) \cdot \sum_{n=0}^N \frac{1}{n!} \left(\frac{t}{\hat{t}} \right)^n \exp \left(- \frac{t}{\hat{t}} \right) \quad (3)$$

Hierbei ist N die Zahl der ursprünglich vorhandenen Monolagen.

Obwohl die oben gemachten Voraussetzungen beim Ionenbeschuß einer realen Oberfläche nicht alle erfüllt sind (z.B. kommt es immer auch zur Emission von Molekülionen), zeigen die Experi-

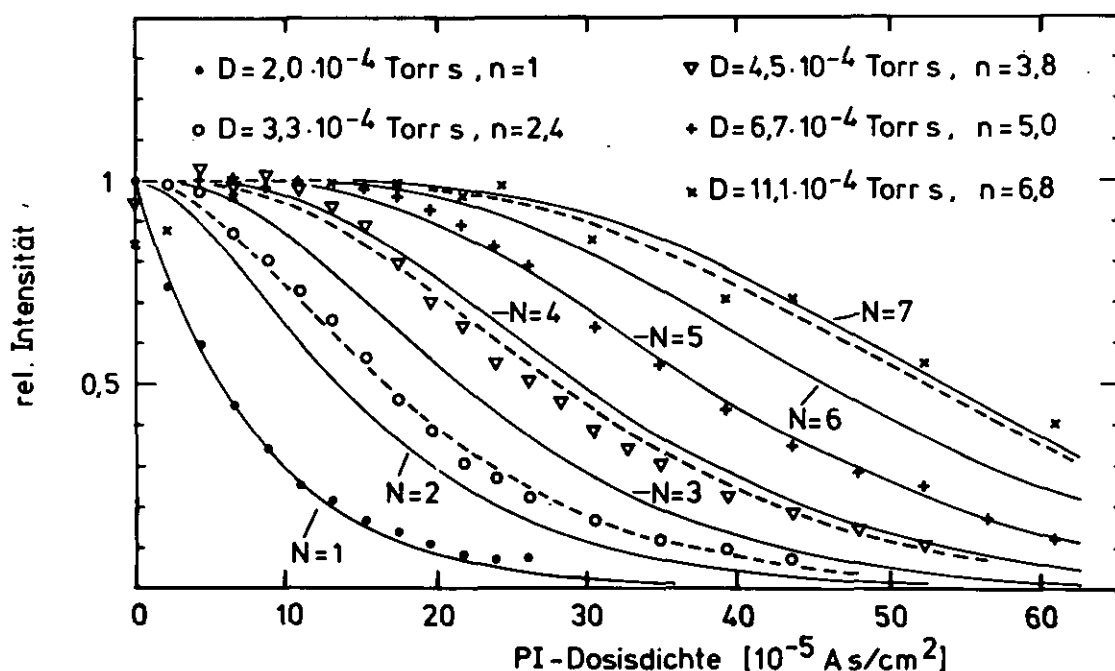


Fig. 4: Intensitätsverlauf der FeO_2^- - Emission beim Abbau von Eisenoxydschichten verschiedener Dicke (theoretisch: durchgezogene Kurven; experimentell: gestrichelte Kurven).

mente eine gute Übereinstimmung mit diesem Modell. Fig. 4 zeigt den Intensitätsverlauf der charakteristischen Sekundärionenart FeO_2^- bei der Abtragung von Eisenoxydschichten durch Ionenbeschuß (27). Die Eisenoxydschichten wurden aus einer durch Ionenbeschuß gereinigten Eisenoberfläche durch Einlaß von Sauerstoff im Ultrahochvakuum hergestellt. Die durchgezogenen Kurven entsprechen dem theoretisch zu erwartenden Intensitätsverlauf für $N = 1 - 7$, die gestrichelten Kurven wurden experimentell bestimmt und beziehen sich auf mit verschiedenen Sauer-

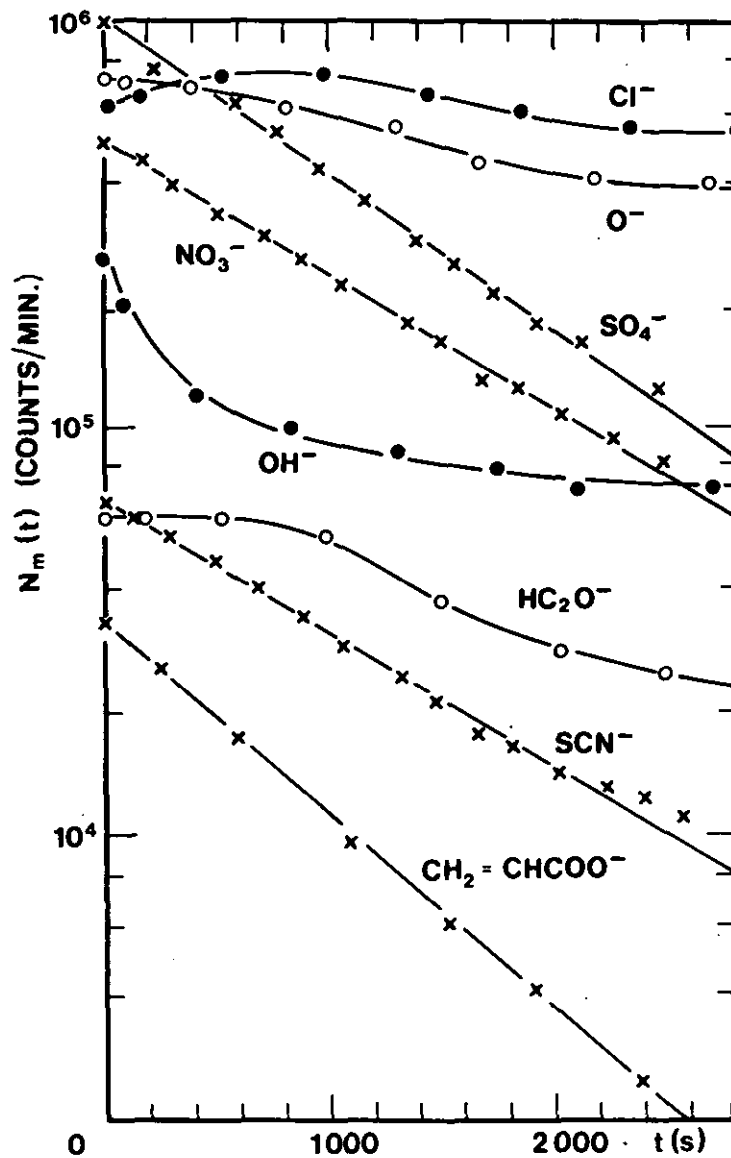


Fig. 5: Intensitätsverlauf verschiedener Sekundärionen beim Abbau der ursprünglich obersten Monolage eines technischen Silberkatalysators.

stoffdosen D hergestellte Eisenoxydschichten. Die Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment ist auch bei den dickeren Oxydschichten gut.

Fig. 5 zeigt den Intensitätsverlauf verschiedener Sekundärionenarten beim Abbau der ursprünglich ersten Monolage eines Silberkatalysators (25). Die Oberfläche ist stark verunreinigt. Während einige Verunreinigungen nur in der obersten Monolage vorhanden sind und in der halblogarithmischen Darstellung demzufolge eine Gerade liefern (z.B. SO_4^- , SCN^- , $\text{CH}_2\text{CHCOO}^-$), sind andere Verunreinigungen auch in tieferen Schichten vorhanden (z.B. Cl^- , O^-).

Die hier beschriebene Art von Abbaumessungen liefert also an Hand der für eine Verbindung charakteristischen Sekundärionen wichtige Informationen über deren Konzentration in den obersten Monolagen.

6. Die Oxydation von Metallen im Monolagenbereich.

Als Beispiel für die Beobachtung von Oberflächenreaktionen mit Hilfe der statischen Methode der Sekundärionen-Massenspektrometrie soll die Oxydation von polykristallinem, durch Ionenbeschuss gereinigtem Chrom im Monolagenbereich behandelt werden (22,28). Fig. 6 zeigt den Intensitätsverlauf charakteristischer Sekundärionenarten während des Aufbaus einer Oxydschicht auf Chrom. Da während der Messung nur ein vernachlässigbarer Anteil der Oberfläche abgetragen wird, konnten alle Intensitätskurven ohne Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit durch den Ionenbeschuss simultan gemessen werden. Fig. 7 zeigt den Intensitätsverlauf charakteristischer Sekundärionenarten beim kontrollierten Abbau oxydierter Chromoberflächen durch Ionenbeschuss.

Die beobachteten Aufbau- und Abbaukurven lassen sich durch folgendes Modell erklären: Die Oxydation von Chrom erfolgt in zwei Phasen. Zunächst bildet sich die Oxydphase I, die durch die Emission von CrO_2^- -Ionen charakterisiert ist. Erst bei einer Sauerstoffdosis von ca. 300 L ($1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr sec}$) be-

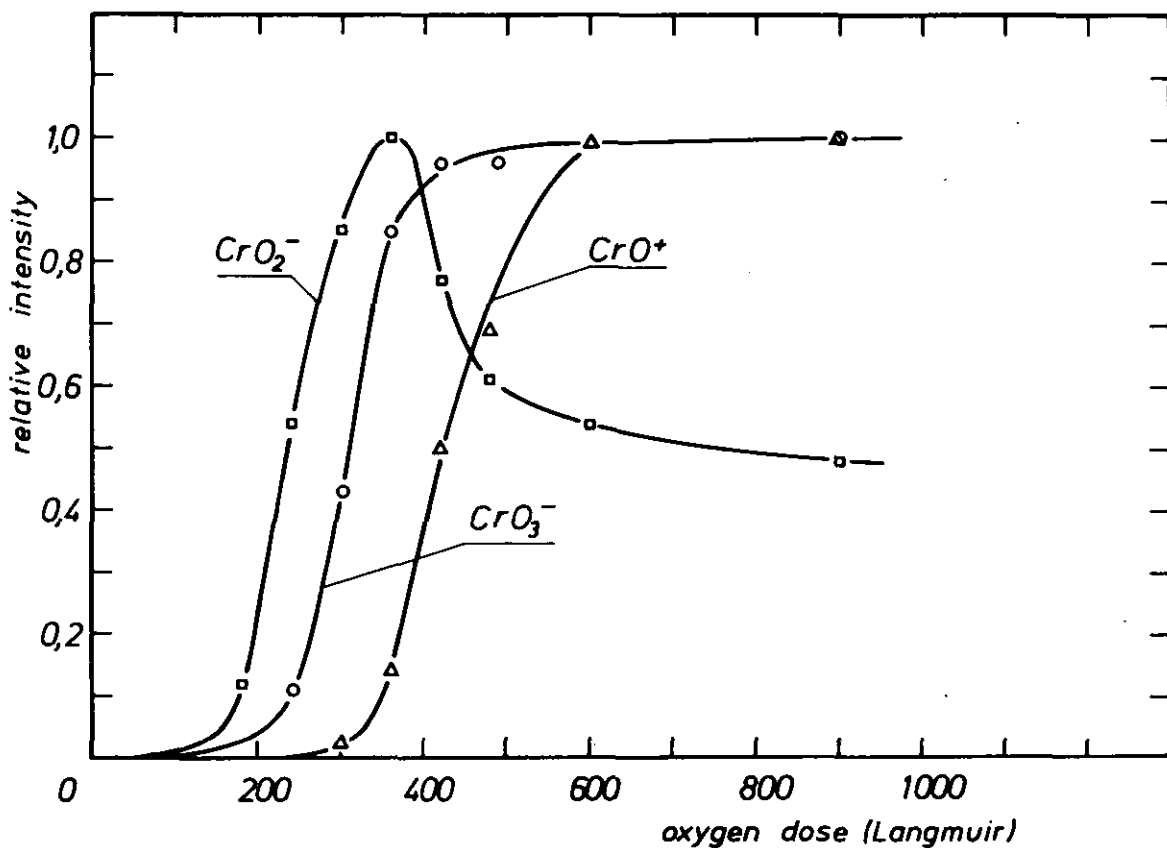


Fig. 6: Intensitätsverlauf oxydspezifischer Sekundärionen während des Aufbaus einer Oxydschicht auf Chrom.

ginnt der Aufbau einer Oxydphase II mit charakteristischer Emission von CrO^+ . Offenbar bedeckt diese die zuerst gebildete Oxydphase I, da die CrO_2^- -Intensität nach Durchlaufen des Maximums in Fig. 6 bei weiterem Sauerstoffeinlaß wieder abnimmt. Bei einer Sauerstoffdosis von ca. 1000 L ist das Endstadium der Oxydation erreicht. Auch bei einer Sauerstoffdosis von 1200 L liegt die Oxydphase II höchstens in monomolekularer Bedeckung vor, wie aus der exponentiellen Abnahme der CrO^+ -Intensität beim Abbau der Oxydschicht hervorgeht. Gleichzeitig mit der Abnahme der CrO^+ -Intensität steigt die CrO_2^- -Intensität an, d.h. durch die Abtragung der Oxydphase II wird die darunterliegende Oxydphase I freigelegt. Die nahezu konstante CrO_2^- -Emission über einen Beschußdosisbereich von ca. 10^{-4} A sec/cm² zeigt, daß im Endstadium der Oxydation die Oxydphase I dicker als eine Monolage ist. Nur im Anfangsstadium der Oxydation (bei 90 bzw. 120 L Sauerstoffzufuhr) zeigt die Oxydphase I die bei

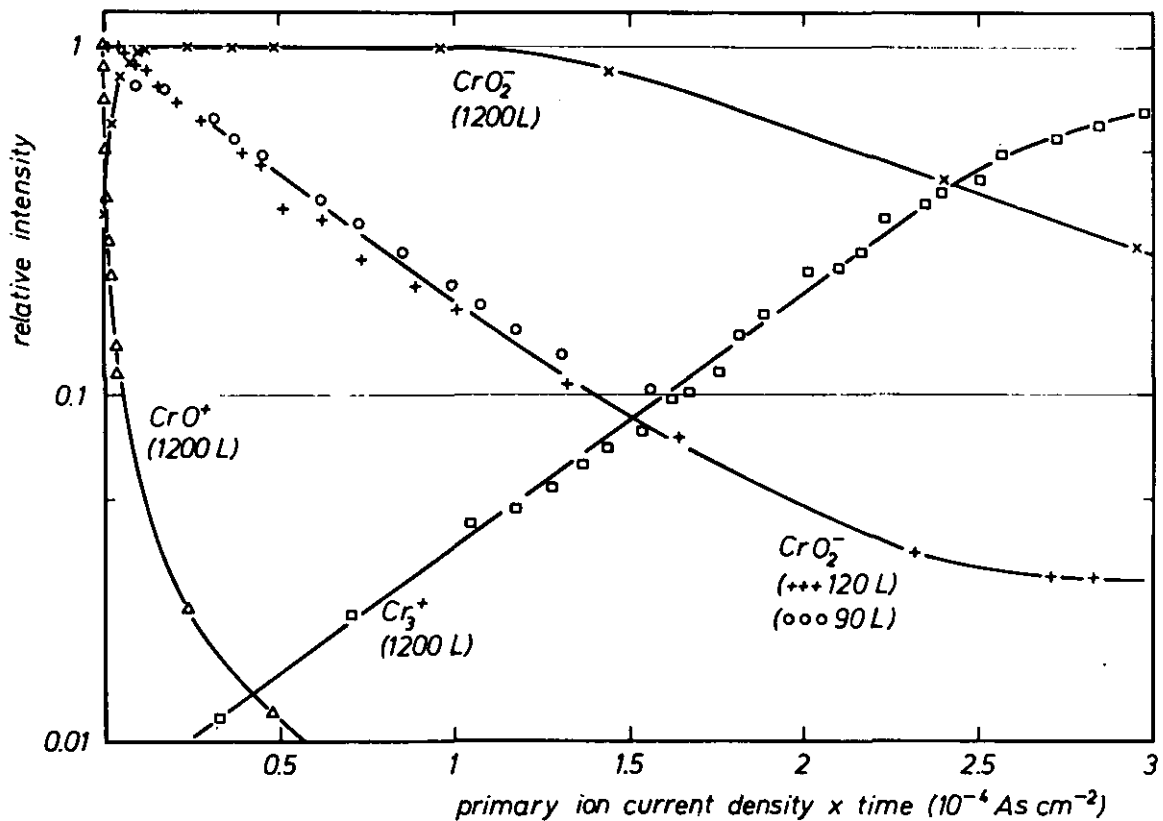


Fig. 7: Intensitätsverlauf oxydspezifischer Sekundärionen beim Abbau von Oxydschichten auf Chrom.

höchstens monomolekularer Bedeckung zu erwartende exponentielle Abnahme der CrO_2^- -Intensität. Während des Abbaus der Oxydschicht wird nach und nach die Metalloberfläche freigelegt, und die für das saubere Metall charakteristische Emission von Cr_3^+ -Ionen steigt an.

Wesentlich eingehendere Informationen über die Wechselwirkung von Metallen mit Sauerstoff, u.a. der direkte Nachweis von adsorbiertem Sauerstoff als Vorstufe und Abschluß der Oxydation, können erhalten werden, wenn man simultan mit SIMS noch ein weiteres Verfahren, nämlich die elektroneninduzierte Desorption von Ionen (EID) (29-32) zur Oberflächenanalyse heranzieht. Solche Untersuchungen wurden an einer Wolfram-(100)-Oberfläche durchgeführt (33 - 35).

Die Oxydbildung läßt sich durch die Sekundärionenemission bei Ionenbeschuß (d.h. durch SIMS) nachweisen (charakteristisch

ist WO_2^- für die Oxydphase I und WO^+ für die Oxydphase II, ebenso, wie die Ionen CrO_2^- und CrO^+ für die beiden Oxydphasen des chemisch ähnlichen Elements Chrom charakteristisch sind). Darüberhinaus wird Sauerstoff aus der Adsorptionsphase durch Elektronenbeschuss u.a. in ionisierter Form desorbiert, d.h. er läßt sich als O^+ im EID-Kanal nachweisen.

Fig. 8 zeigt die während des Aufbaus einer Oxydschicht auf Wolfram simultan gemessenen Intensitäten von WO_2^- und WO^+ im SIMS-Kanal sowie O^+ im EID-Kanal. Der Intensitätsverlauf läßt sich durch das in Fig. 9 dargestellte Oxydationsmodell erklären. Bei Sauerstoffdosen bis zu 1 L bildet sich zunächst eine

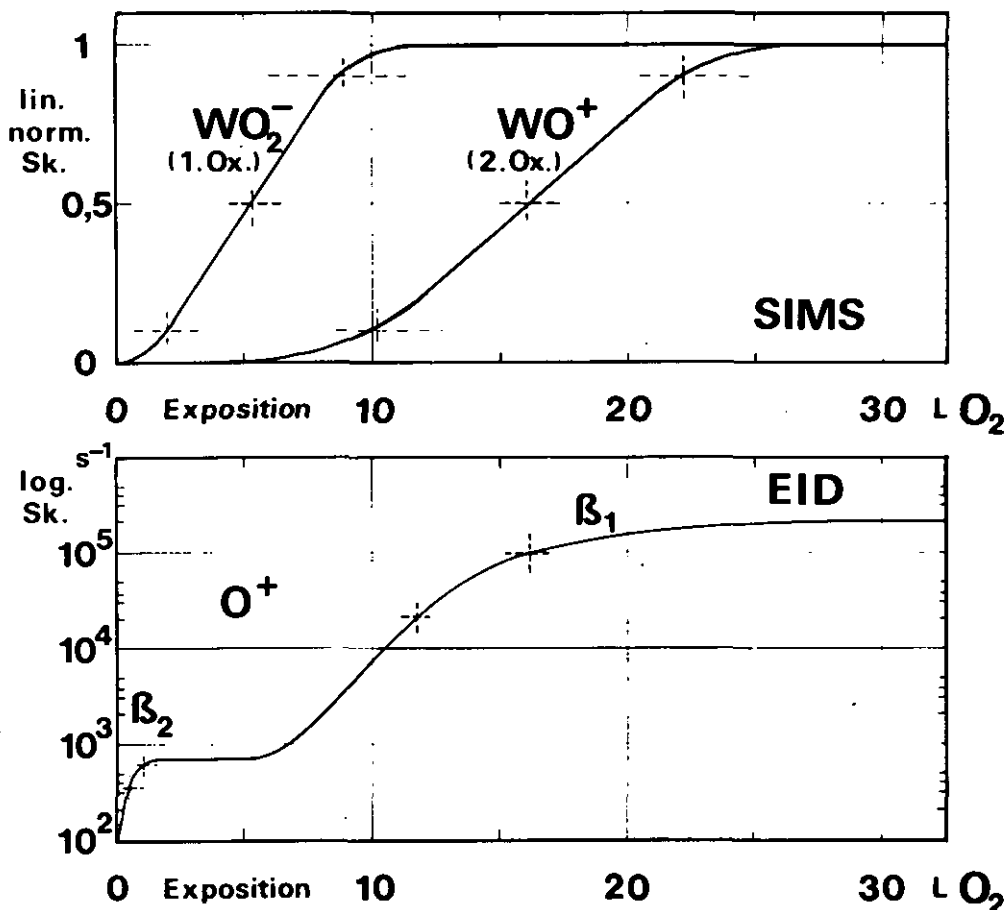


Fig. 8: Intensitätsverlauf verschiedener (ionen- bzw. elektroneninduzierter) Sekundärionen während des Aufbaus einer Oxydschicht auf Wolfram.

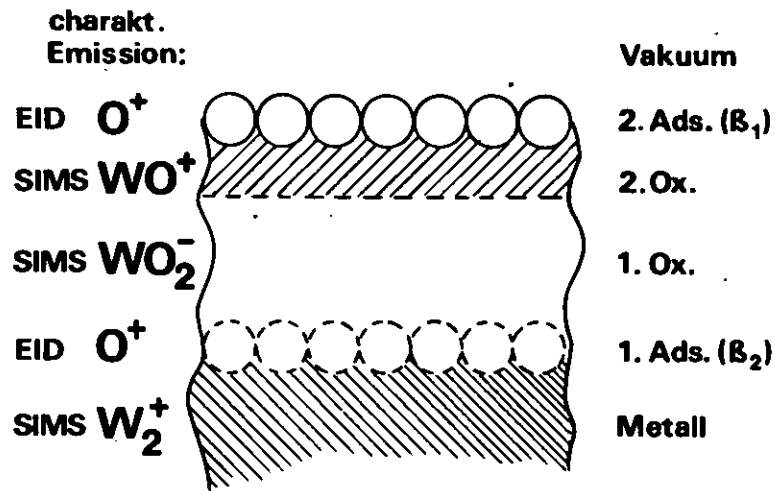


Fig. 9: Strukturmodell einer Oxydschicht auf Wolfram und der von ihren verschiedenen Phasen emittierten charakteristischen Sekundärionen.

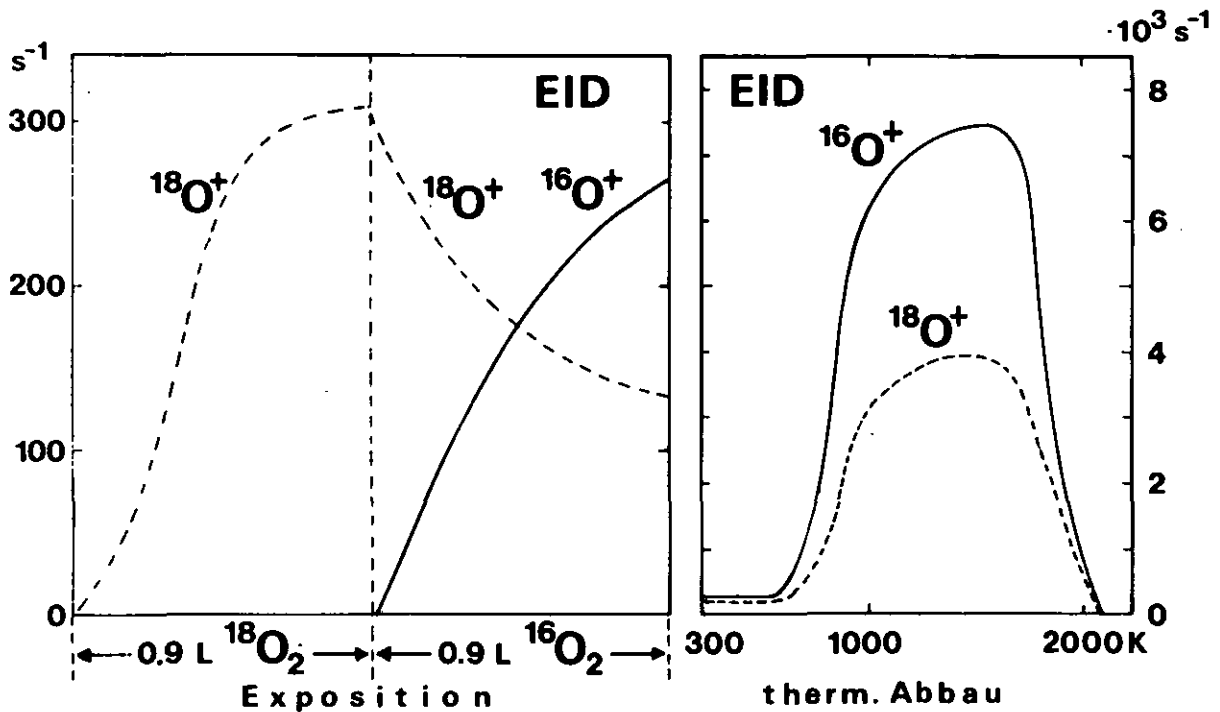


Fig. 10: Verdrängung des Sauerstoffisotops O-18 aus der Adsorptionsphase β_2 durch nachfolgend angebotenes O-16 (EID-Messung).

Adsorptionsphase β_2 auf der sauberen Wolframoberfläche aus (Zwischensättigung von O^+). Danach wächst zunächst die Oxydphase I (Anstieg von WO_2^-) und dann darüber die Oxydphase II (Anstieg von WO^+) auf das Metall auf. Die Adsorptionsphase β_2 wandert dabei zunächst auf der sich bildenden Oxydphase I nach außen, bis nach Bildung der Oxydphase II auf dieser eine zweite Adsorptionsphase β_1 entsteht, die mit wesentlich größerem Wirkungsquerschnitt als die β_2 -Phase O^+ emittiert (endgültige Sättigung von O^+).

Der Sauerstoffaustausch zwischen der Adsorptionsphase β_2 und der darunterliegenden Oxydphase I im Anfangsstadium der Oxydation läßt sich durch Verwendung verschiedener Sauerstoffisotope nachweisen. Fig. 10 zeigt das EID-Signal bei aufeinanderfolgendem Einlaß von 0,9 L ^{18}O und 0,9 L ^{16}O . Nach Einlaß von 0,9 L ^{18}O ist die β_2 -Phase voll ausgebildet, doch wird bei anschließendem ^{16}O -Einlaß der in ihr adsorbierte Sauerstoff durch den nachfolgenden teilweise verdrängt. Bei nachfolgender thermischer Desorption des β_2 -Zustandes werden ^{16}O und ^{18}O in etwa demselben Verhältnis nachgewiesen, in dem sie vorher als O^+ im EID-Kanal zu finden waren, d.h. es hat eine echte Verdrängung stattgefunden. Der verdrängte Sauerstoff läßt sich zumindest teilweise als $W^{18}O_2^-$ im SIMS-Signal aus der Oxydphase I nachweisen.

Zusammenfassung.

Die besonderen Vorteile der statischen Sekundärionen-Massenspektrometrie, nämlich Nachweis von chemischen Verbindungen und von Wasserstoff, Trennung von Isotopen sowie nahezu zerstörungsfreie Analyse eröffnen neue Möglichkeiten für die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung von Festkörperoberflächen in der obersten Atomlage sowie für ein detailliertes Studium von Oberflächenreaktionen. Durch Anwendung verschiedener Isotope der Reaktionspartner und Hinzunahme ergänzender Analysenverfahren lassen sich viele zusätzliche Informationen erhalten.

Literatur:

1. C.C.Chang: Surface Sci. 25 (1971), 53.
2. K.Siegbahn et al.: ESCA - atomic, molecular and solid state structure studied by means of electron spectroscopy. Uppsala 1967.
3. K.Siegbahn: Phil.Trans.Roy.Soc.London A 268 (1970), 33.
4. D.P.Smith: Surface Sci. 25 (1971), 171.
5. Ya.M.Fogel': Sov.Phys.Uspekhi 10 (1967), 17.
6. Ya.M.Fogel': Int.J.Mass Spectrom.Ion Phys. 9 (1972), 109.
7. A.Benninghoven: Surface Sci. 28 (1971), 541.
8. A.Benninghoven: Surface Sci. 35 (1973), 427.
9. A.J.Socha: Surface Sci. 25 (1971), 147.
10. H.W.Werner und H.A.M. de Grefte: Vakuum-Tech. 17 (1968), 37.
11. H.W.Werner: Developments in applied spectroscopy, Vol. 7 A (New York 1969), S. 239.
12. A.Benninghoven: Z.Angew.Phys. 27 (1969), 51.
13. A.Benninghoven und S.Storp: Z.Angew.Phys. 31 (1971), 31.
14. H.W.Werner: dieses Buch, S. 305.
15. V.I.Shvachko, B.T.Nadykto, Ya.M.Fogel', B.M.Vasyutinskii und G.N.Kartmazov: Sov.Phys.Solid State 7 (1966), 1572.
16. V.I.Shvachko, Ya.M.Fogel' und V.Ya.Kolot: Kinetics and Catalysis 7 (1966), 734.
17. R.V.Rybalko, V.Ya.Kolot und Ya.M.Fogel': Sov.Phys.Solid State 10 (1969), 2518.
18. A.Benninghoven: Phys.Stat.Solidi 34 (1969), K 169.
19. A.Benninghoven: Z.Physik 220 (1969), 159.
20. A.Benninghoven: Phys.Letters 32 A (1970), 427.
21. A.Benninghoven: Z.Physik 199 (1967), 141.
22. A.Benninghoven und A.Müller: Surface Sci. (1973), im Druck.
23. A.Benninghoven: Z.Naturforschg. 24 a (1969), 859.
24. A.Benninghoven und A.Müller: Phys.Letters 40 A (1972), 169.
25. A.Benninghoven: Z.Physik 230 (1970), 403.
26. A.Benninghoven und E.Stumpe: Phys.Stat.Solidi (1973), im Druck.
27. E.Stumpe: Dissertation, Köln 1971.
28. A.Benninghoven und A.Müller: Thin Solid Films 12 (1972), 439.
29. D.Menzel und R.Gomer: J.Chem.Phys. 40 (1964), 1164.
30. D.Menzel und R.Gomer: J.Chem.Phys. 41 (1964), 3311.

31. T.E.Madey und J.T.Yates: J.Vac.Sci.Technol. 8 (1971), 525.
32. A.Benninghoven, E.Loebach und N.Treitz: J.Vac.Sci.Technol. 9 (1972), 600.
33. N.Treitz, C.Plog und A.Benninghoven: Verhandl. DPG (VI) 8 (1973), 435.
34. A.Benninghoven, E.Loebach, C.Plog und N.Treitz: Surface Sci., Veröffentl. in Vorbereitung.
35. N.Treitz: Dissertation, Köln 1973.